Aus der Professur Abfall- und Stoffstromwirtschaft
der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät

Kaskadennutzung von Biopolymeren
-
Grundlegende Untersuchung zur Entsorgung von Biopolymeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von
Dipl.-Ing. (FH) Ann-Sophie Henriette Kitzler
aus Hannover

Rostock, 12. November 2012

urn:nbn:de:gbv:28-diss2014-0017-1

Gutachter:

1. Gutachter:

   Prof. Dr. mont. Michael Nelles

   Inhaber des Lehrstuhls für Abfall- und Stoffstromwirtschaft, Universität Rostock

2. Gutachter:

   Prof. Dr.-Ing. Hans-Josef Endres

   Institut für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe, Hochschule Hannover

3. Gutachter:

   Dr. Jens Hamprecht

   BASF SE, Ludwigshafen

Datum der Einreichung: 12. November 2012

Datum der Verteidigung: 30. Oktober 2013

Βουλεύου δὲ πρὸ
ἔργου, ὅπως μὴ
μῶρα πέληται[1]

Vorwort

Biopolymere, als neuartige Polymerwerkstoffe, unterliegen den gleichen Entsorgungsanforderungen wie die bereits gut erforschten konventionellen Kunststoffe. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, ungeklärte Fragen über die Entsorgung dieser Werkstoffe zu beantworten und damit Tatsachen für kommende Diskussionen zu schaffen. Allerdings war die Fertigstellung der Arbeit nicht ohne die Unterstützung von verschiedenen Personen möglich, die mich während meiner Forschungsarbeit begleitet und gefördert haben oder auch einfach nur für mich und meine Fragen da waren. Daher möchte ich an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, diesen Personen herzlich zu danken.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Nelles (Universität Rostock, ASW) für die gute Betreuung und die vielfältige Unterstützung durch Rat und Tat zum rechten Zeitpunkt, Anregungen und, soweit notwendig, Fingerspitzengefühl.

Ebenso gilt mein Dank meinem Betreuer und Zweitgutachter Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Josef Endres (Hochschule Hannover, IfBB) für die Überlassung und Realisierung der interessanten Aufgabenstellung, die gerade in den letzten Monaten an Brisanz gewonnen hat.

Einen weiteren herzlichen Dank möchte ich für die Übernahme des Drittgutachtens dieser Arbeit sowie für die Bereitstellung von Untersuchungsmaterialien und zahlreichen Gesprächen zum Thema Herrn Dr. Jens Hamprecht (BASF SE) aussprechen.

Des Weiteren möchte ich mich besonders herzlich beim Abfall- und Bioenergietechnikum der Universität Rostock, insb. Herrn Dipl.-Ing. Nils Engler, und meinen Kollegen des IfBB, insb. den Teams Extrusion (stellv. Herrn Dipl.-Ing. (FH) Simon McGowan und Herrn B. Eng. Wolfgang Mahler), Spritzguss (stellv. Frau B. Eng. Jessica Rutz), der mechanischen (stellv. Herrn Dipl.-Ing. (FH) Felix Schweer) und rheologischen Prüfung (stellv. Herrn Dipl.-Ing. (FH) Tobias Koplin und Herrn B. Eng. Andreas Schettler) sowie der Mikroskopie (insb. Herrn B. Eng. Ostoja Cvijanovic – Danke für Deine tollen REM-Bilder!) und EDV (insb. Herrn B. Eng. Christian Schulz) bedanken. Ihre Flexibilität, Ein-

[1] Vgl. hierzu auch die deuterokanonischen Schriften des Altes Testament, Jesus Sirach (7, 40): „Quidquid agis prudenter agas et respice finem.“ – „Was auch immer du tust, handele klug und bedenke die Folgen.“

satz-, Diskussions- und Hilfsbereitschaft machten die verschiedenen Untersuchungen der unterschiedlichen Werkstoffe erst möglich. Ebenso möchte ich Frau Barbara Struth (Institutssekretariat) für ihre ständige Hilfsbereitschaft und Konstruktivität danken und zwei meiner während der Zeit am IfBB betreuten Bachelorantinnen, Frau B. Eng. Constanze Uthoff und Frau B. Eng. Arabella Alcolea de la Cruz, erwähnen, die an Teilabschnitten dieser Arbeit (anaerobe Verstoffwechslung in der By-pass-Anlage einer kommerziellen Biogasanlage bzw. 10-fach Extrusion zum Pre-Consumer Recycling von Biopolymeren) mitgewirkt haben. Viele weitere Kollegen, die hier nicht alle einzeln erwähnt werden können, sind zudem Freunde geworden, so dass ich nicht nur für die oben erwähnte Hilfe, sondern auch für die netten Nachmittage und Abende danken möchte. Danke euch allen fürs Rückenfreihalten im mehrfachen Sinne.

Darüber hinaus möchte ich allerdings nicht versäumen, auch gerade den Kollegen B. Eng. Daniela Jahn, Dipl.-Ing. (FH) Simon McGowan, Dipl.-Ing. (FH) Tobias Koplin und natürlich B. Eng. Andreas Schettler (Dank Dir für das zahlreiche Korrekturlesen) persönlich zu danken. Ihnen bin ich für ihre Geduld bei der Planung und Durchführung der aufwendigen Versuche und den anschließenden Prüfungen sowie zahlreichen Diskussionen, ihre klare Haltung in schwierigen Situationen und die „seelische und moralische“ Unterstützung sehr dankbar. Dies gilt insbesondere auch für Frau B. Eng Maren Heim sowie ihren Mann Wilhelm: Die vielen Gespräche öffneten mir immer wieder die Augen und sorgten damit für die notwendige Klarheit und den Kampfgeist, die der Erstellung dieser Arbeit zu Gute kamen.

Ebenfalls ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei Gaby Thal und Andreas Melcher, für das Beheben jedweder EDV-Probleme und das dazugehörige kulinarische Rahmenprogramm bei Rettungsaktionen, sowie Rafi und Manuela für ein italienisches Lebensgefühl nach schwierigen Tagen im Il Gufo. Zudem ist es zwingend erforderlich, meiner Schwester Johanne für ihr Thesaurus-Talent und das Zuhören in wichtigen Momenten, der Kartoffelscheunen-Stallgemeinschaft für die Normalität der Alltage, im Speziellen Marlies und Hermann Rathkamp für Rat und Tat bei schwierigen Entscheidungen, sowie Saskia Brennecke und Stefan Möller zu danken. All diese Personen, insb. auch die letztgenannten haben dazu beigetragen, dass nach dem Finalisieren dieser Dissertationsschrift von Resozialisierungsmaßnahmen mir gegenüber Abstand genommen werden kann.

Ganz besonderer Dank gilt natürlich meinen Eltern, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt haben und die mich zu dem machten, was ich bin, und meinem Partner Christian Brune, der meiner Arbeit viel Verständnis und Geduld entgegenbrachte und stets ein wichtiger Dis-

kussionspartner für fachliche wie weltliche Themen war. Sie haben mir stets Mut zugesprochen und dafür gesorgt, dass das Bewusstsein darüber, dass zahlreiche Dinge im Leben wichtig sind, erhalten bleibt. So haben sie auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Hannover, den 12. November 2012 Ann-Sophie Henriette Kitzler

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Formelverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

A

Abb.	Abbildung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
abs.	absolut
Abs.	Absatz
Alu	Aluminium
AMS	Accelerator Mass Spectrometry, bzw. Beschleuniger-Massenspektrometrie
ASTM	American Society for Testing and Materials, internationale Standardisierungsorganisation
AVV	AbfallverzeichnisVO

B

BAW	biologisch abbaubare Werkstoffe
BGB	Bürgerliches Gesetzbuch
BioAbfV	Bioabfallverordnung
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzgesetz
Bsp.	Beispiel
bsph.	beispielhaft
bspw.	beispielsweise
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise

C

ca.	circa
CA	Celluloseacetat
CB	Cellulosebutyrat

CD	Cross Direction bzw. Querrichtung (zur Maschinenrichtung)
CP	Celluloseproponat

D

DIN	Deutsches Institut für Normung/Deutsche Industrienorm
DIN CERTCO	Gesellschaft für Konformitätsbewertung mbH
DP	Degree of Polymerization bzw. Polymerisationsgrad
DSC	Differential Scanning Calorimetry bzw. Dynamische Differenzkalorimetrie
DSD	Duales System Deutschland
DUH	Deutsche Umwelthilfe e. V.
DüMV	Düngemittelverordnung

E

EBS	Ersatzbrennstoff
EDX	energiedispersiven Röntgenanalyse
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
EN	Europäische Norm
etc.	et cetera

F

Fa.	Firma
FE	Eisen-Metalle
FKN	Flüssig-Kartonverpackungen

G

Ges.m.b.H	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
gem.	gemäß
ggf.	gegebenenfalls
ggü.	gegenüber

GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GRW-Test	Göttinger-Rostocker-Wahlstedter Biogasertragstests

H

H_o	oberer Heizwert
H_u	unterer Heizwert

I

inkl.	inklusive
insb.	insbesondere
ISBM	Injection Stretch Blow Moulding bzw. Blasformen
ISO	Internationale Organisation für Normung

K

Kap.	Kapitel
k. A.	keine Angabe

L

LVP	Leichtverpackungen

M

MBA	Mechanisch-Biologische Abfallbehandlung
MD	Machine Direction bzw. Maschinenrichtung
MKS	Mischkunststoffe
MwSt.	Mehrwertsteuer

N

NawaRo	nachwachsende Rohstoffe
NE	Nicht-Eisen-Metalle

NIRS bzw. NIR	Nahinfrarotspektroskopie
Nr.	Nummer

O

ORGA-Test	Oberhausen-Rostock-Göttinger Aktivitätstests

P

p.a.	per analysi = zur Analyse
PGA-Trennung	Trennung von Papier, Getränkekartons und Aluminium
pH-Wert	potentia Hydrogenii bzw. pondus Hydrogenii (lat. potentia „Kraft“ bzw. pondus „Gewicht“; Hydrogenium „Wasserstoff“)
pmC	percent modern Carbon
PA	Polyamid
PBAT	Polybutylenadipat-Terephthalat
PBS	Polybutylensuccinat
PBT	Polybutylenterephthalat
PCL	Polycaprolacton
PE (-LD bzw.-HD)	Polyethylen (Low Density, bzw. High Density)
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PHB	Polyhydroxybutyrat
PLA	Polylactid
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTT	Polytrimethylenterephthalat
PVAc	Polyvinylacetat
PVOH	Polyvinylalkohol (auch PVAL)

PVC	Polyvinylchlorid

R

REM	Rasterelektronenmikroskopie
r. H.	relative Luftfeuchtigkeit

S

SEM	Sekundärelektronenmikroskopie (Betriebsart des Rasterelektronenmikroskops)
sog.	sogenannt

T

T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TD	Transverse Direction bzw. Querrichtung (zur Maschinenrichtung)
TPS	thermoplastische Stärke

U

u. a.	unter anderem
u. U.	unter Umständen

V

vgl.	vergleiche
VO	Verordnung

Z

z. B.	zum Beispiel

Einheitenverzeichnis

< bzw. >	kleiner bzw. größer als …
%	Prozent
°C	Grad Celsius
$\dot{\eta}$	Viskosität
γ	Scherrate
§	Paragraph
bar	Bar (von griechisch βαρύς, barýs = schwer)
cm	Centimeter
$\frac{cm^3}{10\ min}$	Kubikcentimeter je 10 Minuten
$\frac{Cent}{kg}$	€-Cent je Kilogramm
$\frac{dW}{d(\log(M))}$	Darstellung der Molmassenverteilung als Ableitung des Detektor-Signalstroms (W) nach der molaren Masse als Logarithmus (log(M))
Da	Dalton
g	Gramm
$\frac{g}{10\ min}$	Gramm je 10 Minuten
$\frac{g}{cm}$	Gramm je Centimeter
$\frac{g}{mol}$	Gramm je Mol
Gew.	Gewicht
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
hPa	Hektopascal
J	Joule
$\frac{J}{cm}$	Joule je Centimeter
$\frac{J}{g}$	Joule je Gramm

$\frac{J}{K}$	Joule je Kelvin
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule
$\frac{kJ}{m^2}$	Kilojoule je Quadratmeter
kPa	Kilopascal
kt	Kilotonne
l	Liter
l(N)	Normliter
m	Meter
µm	Mikrometer
$\frac{m^3}{s}$	Kubikmeter je Sekunde
mg	Milligramm
$\frac{mg}{m^3}$	Milligramm je Kubik-Meter
min	Minute
MJ	Megajoule
$\frac{MJ}{kg}$	Megajoule je Kilogramm
ml	Milliliter
ml(N)	Norm-Milliliter
$\frac{ml}{min}$	Milliliter je Minute
$\frac{ml\ (N)}{g}$	Norm-Milliliter je Gramm
mm	Millimeter
$\frac{mm}{min}$	Millimeter je Minute
mol	Mol

mol-%	Mol-Prozent
MPa	Megapascal
mW	Milliwatt
$\frac{mW}{mg}$	Milliwatt je Milligramm
N	Newton
nm	Nanometer
oTS	organische Trockensubstanz
Pa	Pascal
Pa · s	Pascalsekunde
s	Sekunde
t	Tonne
Vol.	Volumen
Vol.-%	Volumen-Prozent
W	Watt
$\frac{W}{g}$	Watt je Gramm
wt.-%	Gewichtsprozent

Chemische Elemente

C	Kohlenstoff
Cu	Kupfer
H	Wasserstoff
O	Sauerstoff
N	Stickstoff
S	Schwefel
Zn	Zink

Moleküle der Gaszusammensetzung

H_2O	Wasser
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
N_2	Stickstoff (Stickstoff existiert genau wie Sauerstoff elementar nur in Form von zweiatomigen Molekülen (molekularer Stickstoff oder auch Distickstoff)
NO_x	Stickoxide bspw. N_2O (Distickstoffmonoxid (Lachgas)), NO (Stickstoffmonoxid) oder NO_2 (Stickstoffdioxid)
SO_x	Schwefeloxide bspw. SO_2 (Schwefeldioxid) oder SO_3 (Schwefeltrioxid)

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Das öffentliche Interesse an Umweltthemen hat im Zusammenhang mit der Treibhausproblematik in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Bei diesen aktuellen Diskussionen um Nachhaltigkeit und Umweltbewusstsein geraten neben den petrochemisch basierten Treibstoffen und Energieträgern auch die konventionellen Kunststoffe immer wieder mit in den Fokus. Diese bestehen bisher überwiegend aus petrochemischen Rohstoffen und zeigen daher nicht nur bei der Verbrennung eine negative CO_2-Bilanz. Zudem stehen ihren guten Gebrauchseigenschaften, wie ihre chemische Beständigkeit, über die Entwicklungsjahre ständig verbesserte Verarbeitbarkeit und flexible Anwendungsmöglichkeiten, entsorgungstechnische Nachteile wie ein großes Müllvolumen und aufwendiges sortenreines Recycling entgegen. Auch die während des Gebrauchs positiv hervorgehobene chemische Beständigkeit gerät so zum Nachteil (1), (2).

In diesem Zusammenhang steigt seit einigen Jahren die Nachfrage nach Kunststoffen aus nachwachsenden Rohstoffen und biologisch abbaubaren Werkstoffen. Stieg zwischen 2009 und 2011 die weltweite Menge an diesen Biopolymeren bereits um über das 4½-fache an, gehen Prognosen bis 2016 derzeit von einem weiteren Anstieg um nochmals über fast 500 % aus (3). Dabei steigt vor allem der Anteil an biologisch basierten Werkstoffen elementar an.

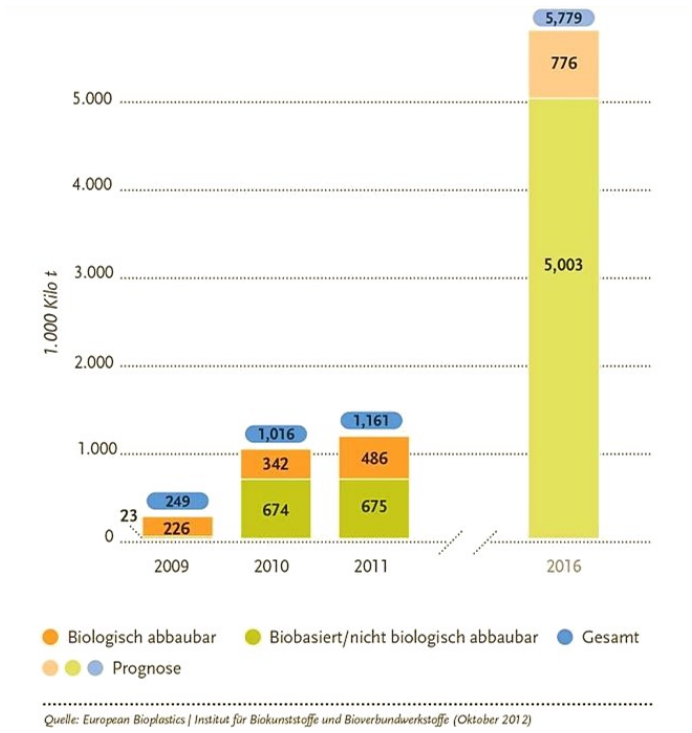


Abbildung 1–1: Produktionskapazitäten von Biopolymeren - Quelle: **(3)**

Stand in den ersten Entwicklungsjahren dieser Werkstoffe hauptsächlich die biologische Abbaubarkeit und auch die zertifizierbare Kompostierbarkeit im Vordergrund, richtet sich der aktuelle und auch zukünftige Fokus der Entwicklungen auf Substitution des limitierten Erdöls durch nachwachsende Rohstoffe als Werkstoffbasis. Prognosen gehen dabei davon aus, dass eine Zunahme der biologisch abbaubaren Biopolymere bis zum Jahre 2016 nur um ca. 60 % erfolgt, die Produktion von beständigen Werkstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe hingegen um über 740 % steigt (3). Diese Entwicklungen beziehen sowohl anspruchsvolle Verpackungswerkstoffe als auch langlebige Kunststoffe für technische Anwendungen ein. Durch diesen Trend ist es somit zwingend erforderlich neben der Kompostierung weitere Entsorgungsoptionen zu betrachten, um auch zukünftig eine sinnvolle Verwertung von Biopolymeren zu gewährleisten.

Gerade im Verpackungsbereich stand bei diesen Werkstoffen jedoch bisher ausschließlich die Kompostierbarkeit als Entsorgungsmöglichkeit im Vordergrund, so dass weitere Optionen für die Abfallbehandlung dieser Werkstoffe bisher kaum näher untersucht worden sind. Auch auf der gesetzlichen Ebene sind in der Vergangenheit lediglich für diese Materialien Sonderregelungen getroffen worden. So sind durch die Novellierung der deutschen Verpackungsverordnung im Mai 2005 ausschließlich die als kompostierbar zertifizierten Biopolymerverpackungen bis 2012 von den Entsorgungsgebühren, wie z.B. den Gebühren für den „Grünen Punkt“ (DSD-Gebühren), befreit (4). An einer Regelung nach 2012 wird derzeit gearbeitet (siehe hierzu auch rechtliche Rahmenbedingungen Kapitel 1.2.1.3).

Auch wenn als kompostierbar zertifizierte Biopolymere unter den Bedingungen der industriellen Kompostierung gut abgebaut und verstoffwechselt werden (5), (6), (7), gehört dies nicht zwangsläufig zu den nachhaltigsten Entsorgungsoptionen. In den meisten Fällen kann eine Kompostierung lediglich den kleinen Nutzen der Abfallentsorgung selbst aufweisen. Selten bietet diese Entsorgungsform einen zusätzlichen funktionalen Vorteil, wie z. B. bei Bioabfallbeuteln oder Anwendungen als Agrarfolie, die nach Gebrauch nicht eingesammelt und entsorgt werden muss, sondern auf dem Feld zerfällt. Die Kompostierung solcher Werkstoffe als Entsorgungsselbstzweck hingegen ist durch den hohen Kostenaufwand für Sammlung und Transport mit einem zusätzlichen Aufwand verbunden und trägt damit eher zu einer Verminderung der Nachhaltigkeit von Biokunststoffen bei. Zudem gibt es derzeit keine bzw. nur vereinzelt (hauptsächlich in Großstädten) eine Kompostierungslogistik, um die abbaubaren Abfälle zu entsorgen. Obendrein werden derzeit diese Werkstoffe trotz gesetzlicher Sonderregelungen und Kompostierungszertifikaten in vielen Kommunen sowohl in der so genannten gelben Tonne als auch bei den organischen Abfällen als Fehlwurf betrachtet, als Restmüll aussortiert und weiter behandelt.

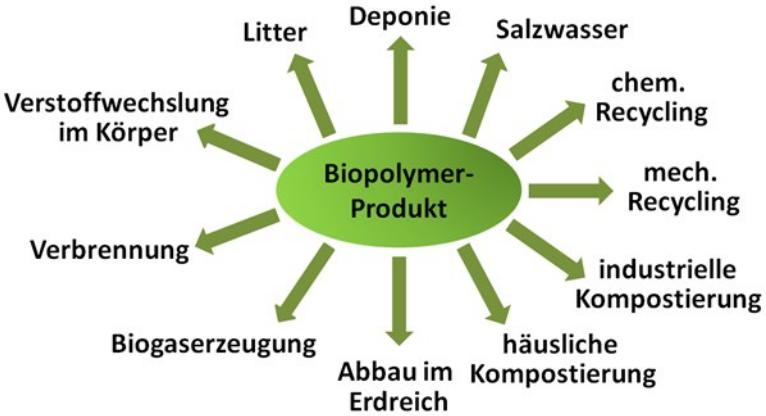


Abbildung 1–2: Entsorgungsmöglichkeiten von Biopolymeren, modifiziert - Quelle: **(2)**

Darüber hinaus nehmen bereits prominente Verpackungsentwicklungen wie der Activia Joghurtbecher der Fa. Danone oder die ViO PlantBottle der Fa. Coca Cola (beide Markteinführung Deutschland 2011) Abstand von der biologischen Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit als Entsorgungsoption und bewerben hauptsächlich die nachwachsende Rohstoffbasis als besonders umweltfreundlich. Auch wenn im Fall von Danone aufgrund eines gerichtlichen Vergleichs mit der Deutschen Umwelthilfe e. V. (DUH) auf die Bewerbung des eingesetzten Bechers mit dem Slogan „… umweltfreundlicher …“ bzw. „… umweltfreundlicherer …“ verzichtet wird (8), so kann doch durch den Einsatz von biogenen Rohstoffen die Nachhaltigkeit dieser Werkstoffe erhöht werden. Zwar kritisiert die Deutsche Umwelthilfe hauptsächlich den Einsatz von genmanipuliertem Mais als Ausgangsbasis für die Herstellung des für den Becher eingesetzten PLAs, jedoch weist sie auch explizit auf die nicht ausreichend geklärten Entsorgungsmöglichkeiten des Bechers hin, um auch hier von einem Vorteil für die Umwelt sprechen zu können (8).

Diese nicht ausreichend analysierten und kommunizierten Entsorgungswege von Biopolymeren sind auch in dem neusten Rechtsstreit der DUH thematisiert. In diesem aktuellen Streitfall kritisierte im April dieses Jahres die Deutsche Umwelthilfe e. V. die Einzelhandelsunternehmen ALDI und REWE (9). Diese Unternehmen boten zu diesem Zeitpunkt u. a. als kompostierbar zertifizierte (nach DIN 13 432) Tragetaschen an und beworben diese als besonders umweltfreundlich. Die DUH beanstandete, dass diese Biopolymer-Tragetaschen zu mehr als zwei Dritteln aus Erdöl bestehen und üblicherweise nicht kompostiert oder recycelt werden (9). Somit seien

> „entgegen dem auf den Tüten bewusst vermittelten Eindruck von Nachhaltigkeit“, diese „Einwegplastiktüten weder umweltfreundlicher als herkömmliche Plastiktüten noch werden sie in deutschen Kompostierungsanlagen regelmäßig kompostiert“ (10).

Aufgrund „verbrauchertäuschender“ Werbung erfolgte die Abmahnung. Ende April 2012 nahmen daraufhin die beiden Unternehmen die Tragetaschen vom Markt und gaben eine Unterlassungserklärung gegenüber der DUH ab (10).

Auch wenn in diesem Rechtsstreit der Rohstoffursprung, sowie die praktische bzw. zertifizierte Kompostierbarkeit im Vordergrund standen, verweist die DUH auch auf ein bisher nicht untersuchtes bzw. praktiziertes Recycling dieser Tüten. So zeigt sich auch hier, dass grundlegende Untersuchungen zu den entsprechenden Entsorgungsmöglichkeiten von Biopolymeren zwingend erforderlich sind, um zukünftig Missverständnisse bei der Bewertung der Verwertung zu vermeiden.

So kann durch eine intelligente Entsorgung dieser Werkstoffe ein zusätzlicher Beitrag zur Nachhaltigkeit und damit auch zur Umweltfreundlichkeit dieser Werkstoffe geleistet werden. Zudem ist für eine gesamte Bewertung des ökologischen Potenzials ein ausschließlicher Blick auf die nachwachsenden Rohstoffe, die möglichst energiesparende Produktion und der potentiellen biologischen Abbaubarkeit nicht zufriedenstellend. Ein vollständiges Bild der Umweltwirkung ergibt sich erst bei der Abschätzung des gesamten Lebensweges, der auch Entsorgungsoptionen neben der Kompostierung mit einbezieht. So bieten Biopolymere ein effektives Entsorgungspotential, wenn auch andere Optionen betrachtet werden.

Überdies übt auch die Abfallwirtschaft selbst einen nachhaltigen Einfluss auf die Entwicklung der Wirtschaft und des Umweltschutzes aus. Sie gestaltet sich mehr und mehr zu einer Kreislauf-, Energie- und Ressourcenwirtschaft um. Diesen neuen Anforderungen an Abfallbeseitigung, -behandlung, -verwertung und -vermeidung können Biopolymere grundsätzlich eher gelassen entgegen sehen, da sie neben der Rohstoffseite auch auf der Entsorgungsseite zahlreiche vorteilhafte Möglichkeiten bieten (11).

So kann durch die Kaskadennutzung der Biomasse, aus der zunächst die biobasierten Werkstoffe hergestellt, die nach Gebrauch intelligent verwertet werden, ein äußerst effektiver und nachhaltiger Ansatz zur Ressourceneffizienz und zur CO_2-Minderung dargestellt werden. So zeigt sich durch die CO_2-Neutralität und der Gewinnung von Energie nach dem Gebrauch der größte Zusatznutzen bei einer Entsorgung mit energetischer Verwertung. Dies ist ein weiterer Vorteil gegenüber der Kompostierung, bei der die gleiche Menge CO_2 entsteht, wie sie auch bei einer direkten Verbrennung freigesetzt würde, allerdings ohne zusätzlichen Nutzen (1), (2). Durch die überlegte Entsorgung von Biopolymeren kann somit der Nutzen von nachwachsenden Rohstoffen maximiert und potentielle Umwelteinwirkungen minimiert werden.

Aufgrund der immer mehr in den Markt drängenden Biopolymere und in Anbetracht der aktuellen Causae REWE und Danone soll daher in dieser Arbeit eine Analyse einiger, bisher weitestgehend

noch unerforschten technischen Ansätze zur Erzeugung eines Kaskadennutzens durch eine intelligente Entsorgung dieser Werkstoffe erfolgen. Dabei sollen hauptsächlich die Möglichkeiten des werkstofflichen Recyclings und der Biogasproduktion aus Biopolymeren untersucht werden, sowie eine Bewertung der Verbrennungsergebnisse einer Masterarbeit der Hochschule Hannover erfolgen.

1.2 Stand der Kenntnis

1.2.1 Werkstoffliches Recycling und die gesetzlichen Rahmenbedingungen

Das werkstoffliche Recycling und damit die Wiederverwertung von bereits existierenden Werkstoffen ist die idealste Entsorgungsoption für Kunststoffe. Durch das erneute Aufbereiten bzw. weitere Gebrauchsphasen kann ein Zusatznutzen erzeugt werden, der die Nachhaltigkeit dieser Werkstoffe erhöhen kann und den Einsatz neuer Rohstoffe eingespart. Aus diesem Grund ist dieser Entsorgungsweg auch als besonders ökologisch einzustufen. Aktuelle Zahlen belegen, dass derzeit bereits 42 % der Kunststoffabfälle in Deutschland stofflich verwertet werden, davon 41 % werkstofflich.

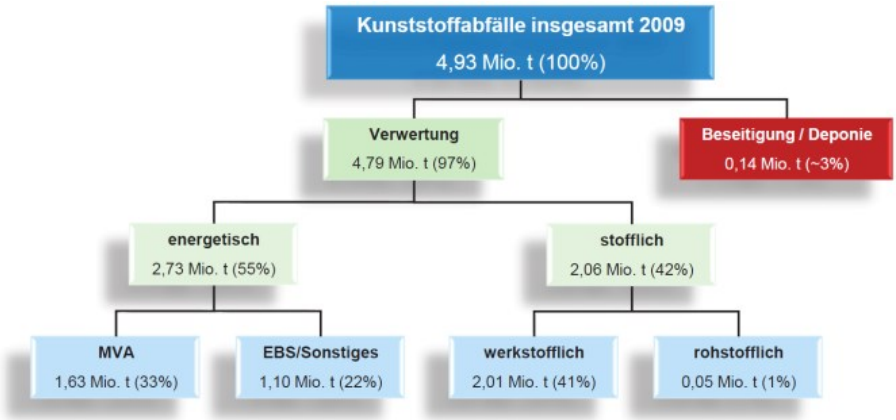


Abbildung 1–3: Verwertungsübersicht konventioneller Kunststoffe in Deutschland 2009 - Quelle: **(12)**

Grundsätzlich sollte jedoch zwischen einem Recycling von sortenreinen, unveredelten Produktionsabfällen, dem sogenannten Pre-Consumer (vor der Gebrauchsphase, teilweise auch Post-Produktion genannt) Recycling, und einem Recycling von Abfallstoffen, dem sogenannten Post-Consumer (nach der Gebrauchsphase) Recycling, unterschieden werden. Dabei setzt sich der der Gesamtabfall des Jahres 2009 zu etwas über 18 % aus Produktionsabfällen und knapp 82 % aus Verbraucherabfällen zusammen (12).

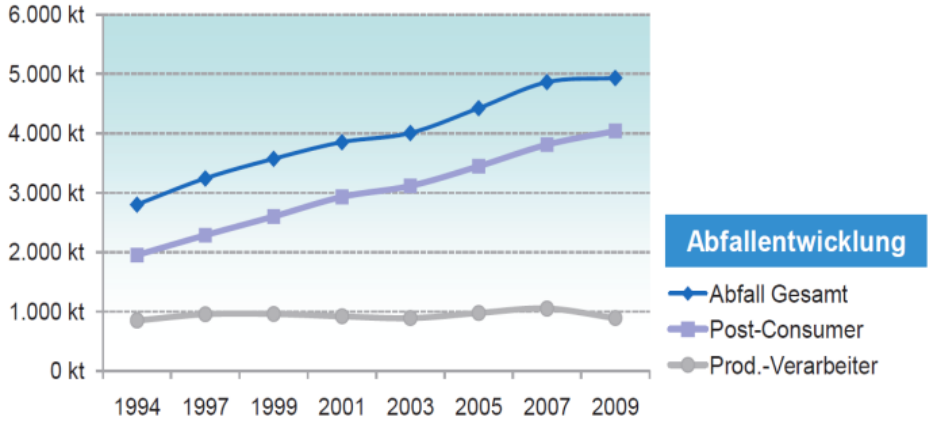


Abbildung 1–4: Kunststoffabfallentwicklung in Deutschland von 1994 bis 2009 - Quelle: **(12)**

Dabei machen die Verarbeitungsabfälle den Großteil der Produktionsabfälle aus, während durch die tatsächliche Erzeugung von Werkstoffen nur ein geringer Anteil hinzugefügt wird. Dies ist begründet durch stetig verbesserte Produktionsprozesse, bei denen Abfallstoffe in den Erzeugungskreislauf zurückgeführt werden (12), (13). Bei den Post-Consumer Abfällen sind ebenfalls zwei Haupterzeugungsgruppen zu nennen. So setzt sich diese Abfallgruppe zu nahezu gleichen Teilen aus typischen Verbraucherabfällen (gesammelt durch die Dualen Systeme) und verbrauchernahe Anfallstellen (Abfall durch gewerbliche Endverbraucher wie bspw. Kantinen und Stadien) zusammen, wobei die Verbraucherabfälle leicht überwiegen (12), (13), (14).

Somit lassen sich sowohl Pre- als auch Post-Consumer Abfälle noch weiter unterteilen. Während jedoch sowohl die Erzeugungs- als auch die Verarbeitungsabfälle eine recht gleichmäßige Zusammensetzung haben, unterscheiden sich die Verbraucherabfälle stark in ihrer Zusammensetzung: So sind die Abfälle gewerblicher Verbraucher (z. B. Eventabfall) relativ sortenreinen, während die reinen Privatverbraucherabfälle (z. B. gelber Sack) sehr stark gemischt und zudem verunreinigt sind (14).

1.2.1.1 Recycling von Produktionsabfällen – Pre-Consumer Recycling

Die unmittelbare Verwertung von Kunststoffabfällen in neue Kunststoffprodukte wird als Pre-Consumer Recycling bezeichnet. Dabei wird das makromolekulare Grundgerüst der Werkstoffe nicht durch andere Materialien kontaminiert und bleibt somit erhalten. Jedoch führen nur sortenreine Kunststoffe in möglichst ungealtertem Zustand zu den gleichen mechanischen Eigenschaften, wie sie auch neue Werkstoffe besitzen (15). Dafür ist es zwingend notwendig, Abfälle von Endverbrauchern und gewerbliche, mono-fraktionelle Produktionsabfälle voneinander getrennt zu halten. Die besten Bedingungen für dieses sortenreine Recycling bieten somit die betrieblichen Fertigungsabfälle, wie

bspw. die Randbesäumung einlagiger Folien oder der Verschnitt von Stanzlingen oder Tiefziehprodukten, der sowohl In- als auch Offline erfolgen kann (16).

Trotzdem werden die Kunststoffe beim Umschmelzen und Regranulieren einer starken, thermischen Belastung ausgesetzt, so dass nur eine begrenzte Anzahl an Rückführungen möglich ist. Die physikalischen Eigenschaften werden dabei nach und nach durch die fortschreitende Degradation der einzelnen Recyclingprozesse soweit verändert, dass keine spezifikationsgerechten Produkte mehr hergestellt werden können und die Werkstoffe endgültig entsorgt werden müssen (17), (18), (19). Diesen Prozess beschreibt der Begriff „Downcycling".

Um den Abbau der Moleküle jedoch auf ein Minimum zu beschränken, wird die Verweilzeit des Materials in der Schmelzphase möglichst kurz gewählt (17), (20), (19). Besonders hohe Anforderungen stellt dabei das Umschmelzen von Folienabfällen: Für die erneute Herstellung hochwertiger Folien und damit verbunden eine hohe Produktqualität ist eine besonders schonende Plastifizierung sowie eine sehr gute Homogenisierung durch intensives Mischen und Kneten der Schmelzphase Voraussetzungen (19).

Für konventionelle Kunststoffe wird das Pre-Consumer Recycling bereits seit Jahren praktiziert, ohne dass dies näher dokumentiert und statistisch erfasst wird (17). Jedoch wurde über das Recyclingverhalten dieser petrochemisch basierten Werkstoffe bereits in hohem Maße Literatur veröffentlicht. Dagegen sind jedoch die Veröffentlichungen zu Biopolymeren rar gesät. So ist derzeit verhältnismäßig wenig darüber bekannt, wie sich Biopolymere bei erneutem Aufschmelzen und Verarbeiten verhalten. Lediglich geht man davon aus, dass aufgrund der individuellen Struktur der einzelnen Werkstoffe sich einige Biopolymere besser für ein materielles Recycling eignen als andere (21). Das wiederum bedeutet, dass das mechanische Recycling von Biopolymeren überprüft werden sollte, um gesicherte Aussagen zu Eigenschaftsveränderungen und Beständigkeit treffen zu können. Jedoch ist wahrscheinlich, dass aufgrund ihrer geringeren thermomechanischen und chemischen Stabilität der oben bereits erwähnte Downcyclingeffekt eher erreicht wird, als dies bei konventionellen Kunststoffen der Fall ist (2). So kann es bspw. auf Grund der Hydrolyseanfälligkeit der häufig als Polyester vorliegenden Biopolymere bei wiederholten thermischen Beanspruchungen unter Feuchtigkeitseinfluss zu einer Depolymerisation kommen (2), wie dies auch bei petrochemisch basierten Polyestern der Fall ist.

In den wenigen Veröffentlichungen über das Recycling herstellungsbedingter Biopolymerproduktionsabfälle wird darüber hinaus explizit auf identische Bedingungen, wie sie auch bei petrochemisch basierten Kunststoffen Anwendung finden, verwiesen (22), (21). So ergaben erste Untersuchungen

der PAV Papieraufbereitungs- u. Verarbeitungsgesellschaft mbH & Co., bei denen Biopolymerproduktionsabfälle aus Celluloseblends zerkleinert und dem Produktherstellungskreis rückgeführt wurden, dass diese ohne Schwierigkeiten zu Regenerat und anschließend zu neuen Produkten verarbeitet werden konnten. Auch die nach DIN EN 13432 bestätigte biologische Abbaubarkeit bleibt dabei nach Abgaben der Veröffentlichenden weiter bestehen (22).

Als Hersteller von Wiederverwertungsanlagen entwickelte NGR - Next Generation Recyclingmaschinen GmbH - darüber hinaus einen neuen Maschinentyp, bei dem Kunststoffe im Recyclingprozess thermisch weniger beansprucht werden (23), (24). Die Veröffentlichung weist darauf hin, dass die Temperaturreduzierung auch für das Recycling von Biopolymeren ein großer Vorteil ist, da gerade auch diese Werkstoffe, neben einigen konventionellen Kunststoffen, bereits ab Massentemperaturen von 140 °C beeinträchtigt werden (24). So kann eine Erhaltung des makromolekularen Gerüsts gewährleistet werden (23), die der Recyclingmaschinenhersteller in GPC-Messungen nachweisen konnte (24). Für die Aufbereitung von Biopolymerproduktionsabfällen soll der Maschinentyp vereinzelt in Europa und den USA genutzt werden (23).

EREMA (Engineering Recycling Maschinen und Anlagen Ges.m.b.H) gibt hierzu an, dass die bisher eingesetzten Maschinen zur Aufbereitung von Kunststoffproduktionsabfällen ohne Schwierigkeiten für ein Recycling von Biopolymeren eingesetzt werden kann (25). Auch hier weist man darauf hin, dass meistens lediglich eine Adaption auf die zu recycelnden Biopolymere hinsichtlich Temperatur und Druck vorgenommen werden muss. Als einzige Einschränkung gibt der Recyclingmaschinenhersteller jedoch an, dass speziell bei PLA vor einem Recycling eine Trocknung vorgeschaltet werden sollte, um einer Degradation und damit verbunden einem schnellen Downcycling vorzubeugen (25).

Speziell dieses Recyclingverhalten von PLA wird in einer aktuellen Forschungsarbeit am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWTH Aachen näher untersucht (26). Dabei wird ausschließlich das Recycling von PLA-Folien auf einer Flachfolienextrusionsanlage erforscht. Durch eine Mehrfachextrusion soll die Mehrfachbelastung des Materials getestet, das entstehende Rezyklat mit unterschiedlichen Mengenanteilen der Neuware beigemischt, zur Folie verarbeitet und untersucht werden. In ersten Vorversuchen wurde dabei auf eine Vortrocknung des Materials verzichtet und eine Schmelzeentgasung beim Extrusionsprozess verwendet. Dabei zeigte sich, dass die Feuchtigkeit einen großen Einfluss auf die Stabilität des Prozesses und die Qualität des Produktes ausübt. In weiteren Untersuchungen soll daher die Feuchtigkeit sehr gering gehalten werden, um eine Hydrolyse und damit einen starken Molekülgewichtsabbau zu verhindern (26).

1.2.1.2 Recycling von Konsumerabfällen – Post-Consumer Recycling

Derzeit werden in Deutschland aus Abfällen von Endverbrauchern hauptsächlich Kunststoffe hohen Volumens wie PE-LD, PEHD, PP, PET, PVC und PS sortiert und recycelt. In diesem Zusammenhang wurden entsprechende Separierungsverfahren und Abfallbehandlungssysteme entwickelt (27), Recycling-Codes und sowie Standards für die entstehenden Sekundärrohstoffe festgelegt (27), (28), (16). Die Kunststoffe mit niedrigerem Volumen im Abfallstrom werden in diesem System nicht als einzelne Werkstoffe recycelt und somit in einem Code zusammengefasst (Abbildung 1–5).

Abbildung 1–5: Recycling-Code der verbleibenden Kunststoffe - Quelle: **(28)**, **(16)**

Zu diesen Kunststoffen gehören auch die Biopolymere, die derzeit ebenfalls noch in geringen Mengen im Post-Consumer Recycling vorhanden sind. Somit gehören auch sie zu der mit „Other" zusammengefassten Mischfraktion (16), (29). Allerdings muss bei der Einordnung von Biopolymeren zwingend zwischen sogenannten Drop-in Lösungen und chemisch völlig neuartige Kunststoffe unterschieden werden: Während Drop-in Lösungen biobasierte Äquivalente konventioneller Kunststoffe mit der gleichen chemischen Struktur, wie beispielsweise Bio-PE oder Bio-PET sind, zählen zu den chemisch völlig neuartigen Kunststoffen beispielsweise Polylactid (PLA), Stärkeblends oder Polyhydroxyalkanoate (PHAs) (30). So können biobasierte Äquivalente konventioneller Kunststoffen mit den etablierten Systemen behandelt werden (21). Die chemisch nicht strukturgleichen Biokunststoffe hingegen stellen als weitere Materialkomponente im Abfallstrom die Aufbereiter vor neue Herausforderungen (30).

Sowohl für konventionelle Kunststoffe als auch für Biopolymere ist bei der Wiederverwertung von Post-Consumer Abfällen ein möglichst sortenreines Sammeln und Verwerten Grundvorrausetzung. Nur so können hochwertige Produkte aus dem entsorgten Material hergestellt und der dazu benötigte Aufwand so klein wie möglich gehalten werden (17). Zudem sind in der Regel die unterschiedlichen Kunststoffe nicht miteinander verträglich, so dass sich die jeweiligen Makromoleküle teilweise sogar abstoßen. So kann es zu einer unerwünschten Phasentrennung der vermischten Materialien kommen (17), (19). Als in der Wissenschaft bekanntes Beispiel soll an dieser Stelle das Rezyklat von PE genannt werden, dass nur mit einer Beimischung von maximal 5 % PP einen noch brauchbaren Zustand erreicht. (19), (20) Jedoch erhält man meist nicht nur mechanisch minderwertige Eigenschaften (20), sondern vor allem auch eine schlechte, durch die verschiedenen Phasen verursachte Optik und

Oberflächenstruktur (19). Es ist somit weniger die nicht unbegrenzte thermische Stabilität der Kunststoffe, wie sie auch schon im Pre-Consumer Recycling angesprochen wurde, sondern vielmehr ihre begrenzte Mischbarkeit, die dazu führt, dass gemischte Kunststoffabfälle nur geringe Chancen für eine werkstoffliche Wiederverwertung haben. Daher ist die Sortenreinheit der zur Verwendung stehenden Materialströme für das werkstoffliche Recycling von Kunststoffen eine entscheidende Voraussetzung (17).

Neben der gegenwärtig ungünstigen Zuordnung von Biopolymeren zu den Mischkunststoffen und der allgemeinen Forderung nach möglichst sortenreinem Recycling fehlen insbesondere technische Informationen und Kenntnisse zum Post-Consumer Recycling dieser Werkstoffe. Ebenso wenige Erkenntnisse gibt es darüber, wie sich größere Biopolymermengen im Gesamtabfallstrom auswirken und welche tatsächlichen Sortierungswege sie während der Aufbereitung von Kunststoffabfällen nehmen.

Die wenigen Veröffentlichungen treffen sowohl sehr positive Aussagen (31), (27), die kontrovers diskutiert werden, als auch nicht näher verifizierte negative Statements zum Recyclingverhalten von Post-Consumer Biopolymerabfällen (32), (33). Dabei basieren die negativen Statements oft auf der Kontamination der bestehenden Abfallströme und damit verbunden der etablierten Abfallbehandlung konventioneller Kunststoffe durch Biopolymere. Eine wiederkehrende Aussage verschiedener Veröffentlichungen ist dabei, dass bereits sehr geringe Mengen an PLA zu deutlichen Qualitätsverlusten im PET und PS-Rezyklat führen sollen (2), (34), (33). Diese Aussage gilt es allerdings zu überprüfen und verifizieren. Zwar wurde in einer englischen Studie PET mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an PLA vermischt, allerdings erfolgte anschließend ausschließlich eine Untersuchung mittels Oszillationsrheometer dieser hergestellten Mischungen (35). Die Ergebnisse zeigten, dass mit zunehmendem PLA-Gehalt die Viskosität der hergestellten Blends sinkt (35). Allerdings wurde in dieser Forschungsarbeit keine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften vorgenommen, so dass über den Einfluss von PLA im PET nur sehr speziell eine Aussage getroffen werden kann (35).

Mit der gesetzlichen Regelung zur Einschränkung von (Einweg-)Tragetaschen aus petrochemischen Rohstoffen im europäischen Ausland (bspw. Italien) und die bisher vermehrte Einführung von Einkaufstragetaschen aus kompostierbaren Materialien in Deutschland (vgl. Kapitel 1.1, Rechtsstreit zwischen dem DUH und den Einzelhandelsunternehmen REWE und ALDI) behandeln neuste Veröffentlichungen auch die mögliche Kontamination der bisher in diesem Bereich eingesetzten konventionellen Kunststoffe (hauptsächlich PE-LD) mit den dafür verwendeten Biokunststoffen unterschiedlicher Rohstoffbasis (36). So soll bereits ein Anteil von 8 % an Biokunststoff, dessen Rohstoffbasis nicht näher beschrieben ist, das Rezyklat von PE-LD qualitativ vermindern (36). Auch diese Aussage gilt es zu überprüfen.

Als wichtigste positive Aussage wird in verschiedenen Veröffentlichungen die gute Sortierbarkeit der Biokunststoffe mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIRS), insbesondere von PLA, hervorgehoben (31), (37), (34). Auch gerade vor diesem Hintergrund sollten Recyclingsortiersysteme für Biopolymere angepasst werden, da in Zukunft diese Polymere einen größeren Anteil an Mischabfällen einnehmen werden.

1.2.1.3 Gesetzliche Rahmenbedingungen

Seit der Einführung der Verpackungsverordnung wird das Thema Abfall bzw. Abfallmanagement aus verschiedenen Blickwinkeln betrachtet und somit auch durch verschiedene Gesetze, Verordnungen und Verwaltungsvorschriften geregelt. Als wichtigste Gesetze in diesem Zusammenhang sind daher die 5. Novelle der Verpackungsverordnung und die 2005 geänderte Abfallablagerungsverordnung zu nennen (1).

Dabei bezieht sich die Verpackungsverordnung ausschließlich auf die Entsorgung von Verkaufs-, Um-, Transport- und Getränkeverpackungen, unabhängig davon, ob sie in Industrie und Gewerbe, Handel, Verwaltung oder Haushalten der Endverbraucher anfallen. Die restlichen Siedlungsabfälle ohne Verpackungen werden durch die Abfallablagerungsverordnung geregelt. Dies führt in Deutschland zu zwei getrennten Abfallströmen, die teilweise am Ende der Verwertung wieder zusammengeführt werden (1).

1.2.1.3.1 Verpackungsverordnung

Generell legt die „Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen“ Grundprinzipien der Abfallwirtschaft fest. Somit gilt (38):

- Verpackungsabfälle sind grundsätzlich zu vermeiden
- Wenn Verpackungsabfälle nicht vermieden werden können soll (vor einer energetischen Verwertung oder der gemeinwohlverträglichen Beseitigung) die Wiederverwertung bzw. stoffliche Verwertung im Vordergrund stehen.

Ziel der Verordnung ist es somit, die Umweltbelastungen aus Verpackungsabfällen zu verringern und die Wiederverwendung oder Verwertung von Verpackungen zu fördern (39). Je nach Verpackungswerkstoff sind daher bestimmte Quoten einer stofflichen Verwertung festgelegt (1), die in Tabelle 1-1 dargestellt sind und erfüllt werden müssen.

Material	Stoffliche Verwertung Endverbraucher [%]	Stoffliche Verwertung Gesamtabfall [%]
Glas	75	60
Weißblech	70	50
Aluminium	60	50
Papier, Pappe, Karton	70	60
Verbunde	60	-
Kunststoffe	36	22,5
Holz	-	15

Tabelle 1-1: Geforderte Verwertungsquoten gem. Verpackungsverordnung - Quelle: **(1)**

Diese verpflichten die Inverkehrbringer, Verpackungen vom Verbraucher zurückzunehmen und einer ordnungsgemäßen Verwertung gemäß Verpackungsverordnung zuzuführen. Durch eine Teilnahme an einem System zur Sammlung, Sortierung und Verwertung von gebrauchten Verkaufsverpackungen können Handel und Industrie jedoch von ihrer Rücknahmepflicht freigestellt werden.

Material (95/5-Regel)	Cent/kg zzgl. MwSt.
Glas	7,4
Papier, Pappe, Karton	17,5
Weißblech (verzinntes Stahlblech, dünner 0,5 mm)	27,5
Aluminium und sonstige Metalle (Cu, Zn, Messing)	73,3
Kunststoffe (PET -13%)	129,6
Kartonverbundverpackungen (LPB) mit besonderer Abnahme- und Verwertungsgarantie	75,2
Sonstige Verbunde (z. B. Alu + PE, Papier + Alu)	101,4
Naturmaterialien (Holz, Porzellan, Naturfasern, …)	10,2

Tabelle 1-2: Entsorgungsgebühren 2008 gemäß der Duales System Deutschlands GmbH - Quelle: **(1)**

Der bekannteste, der derzeit neun Systemanbieter, der diese Entsorgungslogistik gegen Gebühren sicherstellt, ist die Duales System Deutschland GmbH. Dabei richten sich die Gebühren in erster Linie nach dem jeweiligen Packstoff. Das heißt, dass die Verpackung einer Werkstoffgebührengruppe zugeordnet wird, dessen Anteil größer 95 Gew.-% ist. Ist dies bei keinem Anteil der Fall und die einzelnen Anteile auch nicht leicht trennbar, wird die jeweilige Verpackung den Verbunden zugerechnet. Darüber hinaus existieren für einige Packstoffe und Packmittel unterschiedliche Gebührensonderregelungen (1), (40). Tabelle 1-2 stellt die Entsorgungsgebühren der Duales System Deutschlands

GmbH des Jahres 2008 dar. Aufgrund der ausgeprägten Mitbewerbersituation der verschiedenen Systemanbieter ist keine aktuellere Übersicht über das Lizenzentgelt der verschiedenen Materialien verfügbar.

Allerdings handelt es sich bei den oben dargestellten und durch die Verpackungsverordnung festgelegten Quoten nur um Vorgabewerte, die sich zudem ausschließlich auf lizensierte Verpackungen beziehen. Sie dienen somit nicht für eine objektive Statusbestimmung der tatsächlichen Verwertungsquoten. Abbildung 1–6 stellt die tatsächlichen Verwertungsquoten des Jahres 2009 und ihre Entwicklung seit 2005 in Deutschland dar, die Anfang des Jahres 2012 offiziell an die Europäische Union gemeldet wurden (41). Die dargestellte Tabelle zeigt, dass die tatsächliche stoffliche Verwertung in allen Materialklassen deutlich über denen der durch die Verordnung geforderten Werte liegt. So ist für lizensierte Verpackungen aus Kunststoff beispielsweise eine Quote der stofflichen Verwertung von 22,5 % des im Gesamtabfall anfallenden Kunststoffes gefordert (36 % aus dem Endverbraucherabfall). Die Abbildung zeigt, dass bereits im Jahre 2005 über 39 % der anfallenden Kunststoffabfälle stofflich verwertet wurden, 2009 sogar 48,4 %.

		Quote der werkstofflichen Verwertung					Quote der stofflichen Verwertung				
Material		2005	2006	2007	2008	2009	2005	2006	2007	2008	2009
Glas		82,6 %	82,4 %	83,7 %	82,2 %	82,5 %	82,6 %	82,4 %	83,7 %	82,2 %	82,5 %
Kunststoff		35,2 %	38,1 %	40,7 %	44,7 %	46,5 %	39,1 %	41,3 %	42,7 %	47,3 %	48,4 %
Papier / Karton (1)		81,5 %	79,6 %	79,7 %	87,1 %	89,5 %	82,1 %	80,2 %	80,2 %	87,7 %	91,1 %
Metall	Aluminium	76,2 %	76,6 %	74,2 %	80,0 %	85,1 %	76,2 %	76,6 %	74,2 %	80,0 %	85,1 %
	Stahl (2)	85,3 %	90,2 %	91,3 %	93,1 %	92,4 %	85,3 %	90,2 %	91,3 %	93,1 %	92,4 %
	Insgesamt	84,5 %	88,8 %	89,5 %	91,7 %	91,7 %	84,5 %	88,8 %	89,5 %	91,7 %	91,7 %
Holz		32,4 %	28,9 %	29,0 %	27,6 %	29,4 %	34,5 %	30,0 %	30,2 %	28,8 %	30,8 %
Sonstige		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Insgesamt		67,0 %	65,6 %	66,2 %	69,6 %	72,3 %	68,2 %	66,5 %	66,9 %	70,5 %	73,5 %

(1) einschließlich Flüssigkeitskarton
(2) Weißblech, Sonstiger Stahl

Abbildung 1–6: Entwicklung der Quoten der werkstofflichen und der stofflichen Verwertung von 2005 bis 2009 in Deutschland - Quelle: **(41)**

Grundsätzlich wird in der gesetzlichen Betrachtung von Abfällen zwischen denen mit und ohne „Entsorgungserfordernis“ unterschieden. Die Verpackungsverordnung betrachtet dabei ausschließlich die mit Entsorgungserfordernis, d. h. ausschließlich Verpackungen (38). Innerhalb der Verordnung wird jedoch weiter unterschieden. Die folgende Abbildung soll die komplexe Zuordnung im Hinblick auf die Rücknahmeverpflichtung und Pfandpflicht im Wesentlichen übersichtlich darstellen.

Mit der Novellierung der Verpackungsverordnung im Jahr 2005 wurden Sonderregelungen für Biopolymere eingeführt, die sich auf die Rücknahme- und Pfandverpflichtungen (§§ 6, 7 und 9 VerpackV) beziehen (Abbildung 1–7).

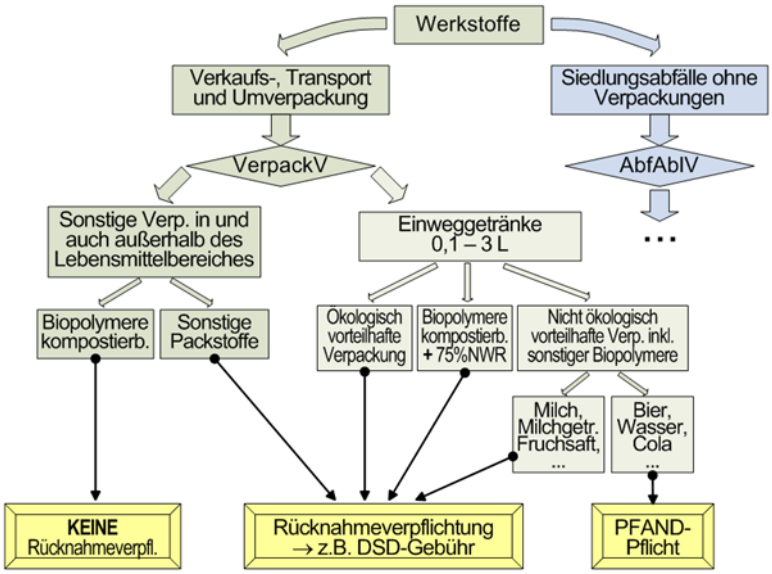


Abbildung 1–7: Abfallgruppen gemäß der 5-ten Novelle der Verpackungsverordnung - Quelle: **(1)**

So sind seit der fünften Novellierung vom 24.05.2005 als kompostierbar zertifizierte Biopolymere bis Ende 2012 von der Rücknahmeverpflichtung ausgenommen und somit zum 31.12.2012 von den Recyclingquoten und DSD-Gebühren befreit (38), (4), (2). Weiterhin sind in der Novelle Einweggetränkeverpackungen aus als kompostierbar zertifizierten Biopolymeren von der Pfandpflicht befreit, wenn sie zu mindestens 75 Gewichtsprozent (Gew.-%) aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt sind. Allerdings unterliegen diese von der Pfandpflicht befreiten Einweggetränkeverpackungen der Rücknahmeverpflichtung und somit auch einer DSD-Gebühr (38), (1), (2). Bei einem Anteil an nachwachsenden Rohstoffen < 75 Gew.-%, werden derzeit Biopolymerverpackungen ansonsten wie die anderen nicht ökologisch vorteilhaften Einweggetränkeflaschen mit 25 Cent je Verpackung befandet (38), (1). Prinzipiell gelten die Biopolymere trotz Regelung in der Verpackungsverordnung zurzeit jedoch als so genannte Fehlwürfe. Als Fehlwürfe bezeichnet man die falsche Sortierung durch den Endverbraucher trotz eingängigem Sortiersystem. So werden bei der Erkennung von Biopolymeren im Abfallstrom diese aus dem Recyclingstrom heraussortiert und ggf. trotz grünem Punkt der Restmüllfraktion zugeordnet, der in den meisten Fällen einer energetischen Verwertung zugeführt wird. Gleiches geschieht derzeit auch mit den Biopolymeren im Kompostierungsabfall.

Mit dem vom Bundesgesetzgeber am 01.06.2012 geänderten Kreislaufwirtschaftsgesetz ist die flächendeckende Einführung einer so genannten Wertstofftonne bis zum Jahr 2015 beschlossen worden, durch die neben Verpackungsabfällen auch andere Kunststoffabfälle gesammelt und behandelt werden sollen. Somit werden zukünftig auch langlebige Werkstoffanwendungen außerhalb des Verpackungsbereiches mit einbezogen und betrifft dadurch ganz automatisch auch die Entsorgung von Biopolymeren. Derzeit ist eine genaue gesetzliche Regelung bzgl. der Wertstofftonne noch nicht abzu-

sehen, so ist bisher bspw. noch nicht vollständig geklärt, ob der Gelbe Sack in seiner derzeitigen Form weitergeführt wird. Daher ist auch die Auswirkung dieses Gesetzes für Biopolymere noch völlig offen. Sicher ist bisher nur, dass die Privilegien für kompostierbare Kunststoffe gemäß § 16, 2 der Verpackungsverordnung Ende diesen Jahres ersatzlos auslaufen (siehe auch weiter oben). Da gleichzeitig durch die aktuelle Novellierung der Bioabfallverordnung (siehe auch Kapitel 1.2.2.2) die Biotonne als Entsorgungsoption für kompostierbare Biopolymere bis auf wenige Ausnahmen gesperrt wird, werden aller Wahrscheinlichkeit nach ausschließlich die Dualen System für diese Werkstoffe als Entsorgungsoption in Frage kommen. Somit werden zu diesem Zeitpunkt auch für Biopolymere Lizenzgebühren erhoben werden, deren Höhe derzeit noch nicht abzusehen sind. An einer Regelung wird derzeit gearbeitet.

1.2.1.3.2 Abfallablagerungsverordnung

Die Abfallablagerungsverordnung regelt prinzipiell die Entsorgung des Restabfalles der privaten Haushalte sowie die hausmüllähnlichen Gewerbeabfälle außerhalb des Verpackungsbereiches. In der Praxis kommt es jedoch durch Fehlwürfe zu einem partiellen Vermischen der Abfallströme, so dass sich sowohl entsorgungspflichtige Verpackungen im Restmüll, als auch nicht entsorgungspflichtige Abfälle im Verpackungsabfallstrom wiederfinden lassen (1).

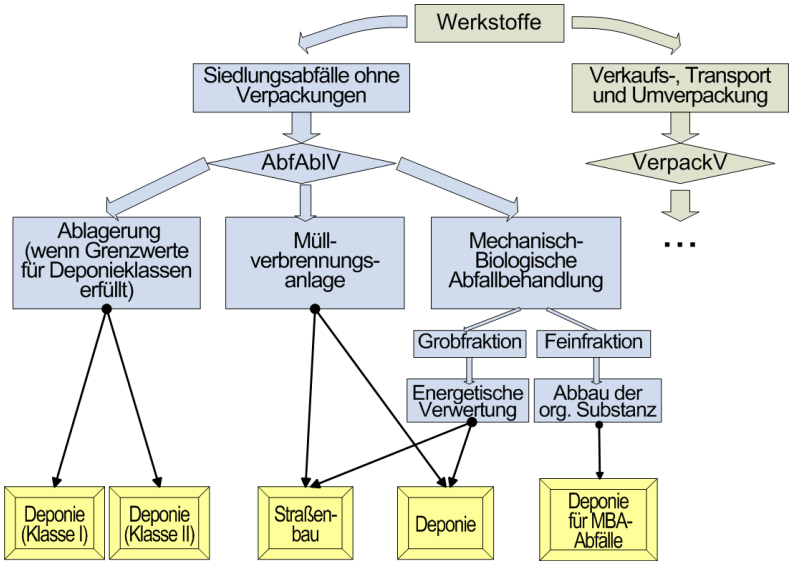


Abbildung 1–8: Abfallgruppen gemäß Abfallablagerungsverordnung - Quelle: **(1)**

Seit dem 1. Juni 2005 verbietet sie das Ablagern unbehandelter Siedlungsabfälle, die vorausgesetzte Deponierungskriterien nicht erfüllen. Der Sammelbegriff Siedlungsabfälle bezeichnet dabei Abfälle, die im Rahmen der kommunalen Abfallbeseitigung eingesammelt werden, d. h. Hausmüll, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, Sperrmüll, Straßenkehricht, Marktabfälle, kompostierbare Abfälle aus

der Biotonne, Garten- und Parkabfälle sowie Abfälle aus der Getrenntsammlung von Papier, Pappe, Karton, Glas, Kunststoffe, Holz und Elektronikteilen (42), (43). Die Abbildung 1–8 soll im Hinblick auf die Behandlung und Ablagerung wesentliche Aspekte der Abfallablagerungsverordnung übersichtlich darstellen.

Im Rahmen der Abfallablagerungsverordnung umfassen die Vorgaben der zu deponierenden Abfälle hauptsächlich die mechanischen Eigenschaften und extrahierbare Stoffe, sowie den organischen Anteil. Darauf basierend werden verschiedene Deponieklassen eingeteilt. So beträgt der maximal zulässige organische Anteil (oTS) der Deponieklasse I höchstens 3 Gew.-%, während in Deponieklasse II maximal 5 Gew.-% zulässig sind (43), (1). Da in der Praxis, z.B. insbesondere beim Hausmüll, diese Grenzwerte überschritten werden, ist vor der Deponierung eine entsprechende Abfallbehandlung erforderlich. Diese kann ausschließlich thermisch in einer Müllverbrennungsanlage als Ersatzbrennstoff oder in Kombinationsanlagen bestehend aus mechanisch-biologischer Abfallbehandlung (MBA) und energetischer Verwertung der heizwertreichen Anteile erfolgen (43), (1). Die wesentlichen und für Biopolymere maßgeblichen Ziele der Abfallvorbehandlung sind dabei (1):

- Reduzierung des (biologisch aktiven) organischen Anteils, d.h. Reduzierung der unkontrollierten Deponiegasfreisetzung
- Reduzierung der unkontrolliert ins Grund- (wilde Deponie) oder Sickerwasser (geordnete Deponie) ausgewaschenen Schadstoffe
- Reduzierung des Abfallvolumens und der (Rest-)Abfallmenge
- Energieerzeugung aus Abfall

Die Zielrichtung der Verpackungsverordnung und Abfallablagerungsverordnung sind somit sehr unterschiedlich. Stehen bei der Verpackungsverordnung hauptsächlich die Rücknahmesysteme und vorgeschriebene Quoten von Kunststoff-(verpackungs)abfällen im Vordergrund, werden bei der Abfallablagerungsverordnung hauptsächlich Vorgaben zu Abfallbehandlung und -ablagerung gemacht. Trotz dieser getrennten Abfalllogistik können sich die Wege dieser beiden Behandlungssysteme kreuzen. So treffen sowohl die gemäß Abfallverordnung im Wesentlichen aus Kunststoffen und Papier bestehenden Ersatzbrennstoffe als auch die gemäß Verpackungsverordnung eingesammelten Quotenüberschüsse in den Verbrennungsanlagen wieder aufeinander (1). Jedoch haben beide Verordnungen keinen übergeordneten ökologischen Ansatz, mit dessen Hilfe die Entsorgungsoption mit der maximalen Nachhaltigkeit ausgewählt werden kann (1).

1.2.1.4 Konsequenz für die Arbeit

Derzeit gibt es nur wenig Kenntnis über das werkstoffliche Recycling von Biokunststoffen. So ist nur wenig darüber bekannt, wie sich Biopolymere als Produktionsabfall bei erneutem Aufschmelzen und

Verarbeiten verhalten, und welche tatsächlichen Sortierwege diese Werkstoffe im Verbraucherabfallstrom nehmen.

Daher soll diese Arbeit erste Grundlagen zum Recyclingverhalten von Biopolymeren erforscht werden. So soll zum Einen die Wiederverwertbarkeit von Biopolymerproduktionsabfällen, sowie die tatsächlichen Sortierungswege dieser Werkstoffe während der Aufbereitung von Kunststoffabfällen und ihre potentielle Kontaminationsgefahr in diesen Recyclingströmen konventioneller Kunststoffe genauer untersucht werden.

Somit kann sichergestellt werden, dass sich Biopolymere zukünftig in die bestehende und zukünftige Abfalllogistik und -behandlung, sowie die gesetzlichen und kommunalen Regelungen einordnen.

1.2.2 Biogas und die gesetzlichen Rahmenbedingungen

1.2.2.1 Biogas aus Biopolymeren

Die Biogasproduktion und damit verbunden die anaeroben Vergärung als Entsorgungsoption für Biopolymere ist bisher kaum betrachtet. Aber auch diese Verwertungsmöglichkeit scheint zumindest für kompostierbare oder biologisch abbaubare Biopolymere möglich. So wird in einer Biogasanlage aus organischen Substraten in mehreren Schritten und unter anaeroben Bedingungen Biogas produziert – ganz ähnlich einer Kompostierung, die allerdings gänzlich aerob arbeitet (2).

Jedoch gibt es beim Biogasprozess verschiedene Systeme zur anaeroben Verstoffwechslung, was eine generelle Aussage über die Verstoffwechslung von Biopolymeren schwierig macht. So kann sowohl im kontinuierlichen als auch im Batch-Betrieb gearbeitet werden als auch zwischen Trocken- (Feuchtigkeitsgehalt < 85 %) und Nassfermentation (Feuchtigkeitsgehalt > 85 %) unterschieden werden (44), (45). Zudem differieren in der Praxis die Biogasanlagen auch durch die Prozessparameter. Hier sollte insbesondere zwischen der mesophilen (Temperaturen von 33–45 °C) und thermophilen (50–57 °C) Betriebsweise unterschieden werden (46).

Grundsätzlich scheint jedoch neben der aeroben Kompostierung auch eine anaerobe Biogasgewinnung aus Biopolymeren möglich, bei der als zusätzlicher Nutzen neben der Entsorgung und damit dem Abbau der biologisch verfügbaren Kohlenstoffverbindungen die Gewinnung von regenerativer Energie in Form von Biogas entsteht. Ähnlich der direkten Verbrennung kann auch hier bei einem hohen Gehalt an nachwachsenden Rohstoffen in den zu verstoffwechselnden Biopolymeren Energie CO_2-neutral bereitgestellt werden (47), (19), (44). Über die Eignung der Biopolymerentsorgung durch anaerobe Vergärung liegen jedoch kaum Erkenntnisse vor. Allererste Untersuchungen zu diesem Thema, mit den damals neu entwickelten biologisch abbaubaren Werkstoffen (BAWs), erfolgten be-

reits Mitte der 90er Jahre am Institut für Technologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) (48), (49). Damals wurde explizit über die anaerobe Vergärbarkeit der neuentwickelten Polymere geforscht. Dies geschah vor dem Hintergrund geschlossener Stoffkreisläufe sowie einer möglichst praxisnahen Zertifizierung. Mit dieser sollte eine Kennzeichnung der Werkstoffe erfolgen, deren Verwertung in biologischen Abfallbehandlungsanlagen möglich ist. Dabei stand die Beurteilung des Abbaus besonders im Vordergrund (48), (49). Die damals untersuchten Materialien sind jedoch in ihrer damaligen Form nicht mehr auf dem Markt. Darüber hinaus ist bisher nicht nur aufgrund der weiterentwickelten Werkstoffen ungeklärt, inwieweit als kompostierbar zertifizierten Folien oder Tiefziehprodukte aus Biopolymeren in einer Biogasanlage aufgelöst und damit einer Vergärung zugänglich gemacht werden können oder ob sie als Kunststoffabfall ausgetragen werden müssen (39).

Mit einer vorgeschalteten Auflösung von Biopolymeren befasst sich eine aktuelle Diplomarbeit der Technischen Universität Dresden, die eine Hydrolysevorstufe für Biopolymere untersucht (50), (51). Die Ergebnisse zeigen, dass die Hydrolyse von Biopolymeren möglich ist und diese sich „unter höheren Temperaturen schneller zersetzen und auflösen“ (50). Dabei sind jedoch in dieser Arbeit derzeit die Biogasausbeute und deren Steigerung noch nebensächlich und das hauptsächliche Augenmerk auf die Auflösung der untersuchten Biopolymere zur besseren Vergärbarkeit gelegt (51).

Im europäischen Ausland sind Bemühungen zur Vergärung von Biopolymeren durch das belgische Unternehmen Organic Waste Systems bekannt, welches sich auf die aerobe und anaerobe Verstoffwechslung von organischen Abfällen spezialisiert hat. Um einen vollständigen Abbau auch von Biopolymeren zu gewährleisten, setzt das Unternehmen generell vor einer anaeroben Vergärung eine Kompostierungsstufe von 2-4 Wochen ein (46). Dies soll die anaerobe Verstoffwechslung auch von Biopolymeren verbessern, da während der aeroben Vergärung Mikroorganismen und Pilze mit dem Primärabbau beginnen und so den anaeroben Sekundär- und Endabbau erleichtern (46).

Der Verband European Bioplastics geht derzeit davon aus, dass eine Biogasproduktion von kompostierbaren oder biologisch abbaubaren Biopolymeren am besten durch eine Trockenfermentation erfolgen kann, wenn diese zuvor zerkleinert wurden (45). Bei einer Nassfermentation, so der Verband, könnte es aufgrund der zu befürchtenden Sedimentation nur schwer zu einem Abbau kommen (45). Allerdings gilt in Deutschland die Trockenfermentation eher als Sonderform der anaeroben Fermentation und findet nur vereinzelt Anwendung (52). Diese Aussagen werden zum Teil durch die Untersuchungen der Axpo Kompogas AG in Zusammenarbeit mit BASF SE bestätigt. Das Unternehmen untersuchte in einem Schweizer Pilotversuch 2008 die Prozessgängigkeit von BAW-Abfalltüten in der Pfropfenstromfermentation (kontinuierliche Trockenfermentation) mit anschließender Kompostierung (53). Die Ergebnisse zeigten, dass insgesamt ein sehr guter Abbau nach Vergärung und Kom-

postierung erreicht werden konnte und der Prozess keinerlei Störung durch Biopolymeren unterlag (53). Seit 2009 erfolgt daher die Einführung des Entsorgungssystems im Raum Zürich (53).

In Deutschland jedoch nehmen Betreiber anaerober Vergärungsanlagen, die bereits erste praktische Erfahrungen mit Biopolymeren haben, derzeit eine eher ablehnende Haltung gegenüber der Entsorgung dieser Werkstoffe in Biogasanlagen ein (47), (54). Diese Ablehnung begründet sich durch Probleme bei der Unterscheidung von Biokunststoffen und herkömmlichen Kunststoffen, die derzeit sowohl händisch als auch technisch aussortiert werden. Demnach wurden die Produkte aus Biopolymeren gemeinsam mit herkömmlichen Kunststoffen aussortiert, da diese nicht deutlich von konventionellen zu unterscheiden sind (47), (54). Zur Vergärbarkeit sind von den Betreibern jedoch keine Aussagen bekannt.

Erste Untersuchungen zur gänzlich anaeroben Abbaubarkeit von Biopolymeren wurden im Rahmen eines Modellvorhabens zum Einsatz biologisch abbaubarer Kunststoffe im Catering-Bereich von der Fachhochschule Nordhausen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich Produkte einiger Werkstoffe mit hoher energetischer Effizienz anaerob verwerten ließen, während z. B. für Produkte aus abbaubarem Polylactid (PLA) kein anaerober Abbau festgestellt werden konnte. Im Labor wurden anschließend Möglichkeiten der Vorbehandlung (mechanische, chemische und biologische Vorbehandlung) getestet, um die Biogasausbeute zu steigern (44). Während die Zerkleinerung des Catering-Einweg-Geschirrs eine Verbesserung des Gasertrages ermöglichte, führte auch die Zugabe von Chemikalien (Laugenaufschluss) zu höheren Biogasausbeuten. Diese Form der Vorbehandlung ist jedoch laut Abschlussbericht sehr kostenintensiv und technisch nur schwer umsetzbar (44). Die ebenfalls durchgeführte biologische Vorbehandlung erfolgte durch den Einsatz einer zweistufigen Verfahrensführung (separater Hydrolysestufe). Hierbei konnten – ähnlich den Ergebnissen der an der TU Dresden durchgeführten Untersuchungen – die Biopolymeren den nachfolgenden Bakteriengruppen besser verfügbar gemacht werden (44). Darüber hinaus wurden in diesem Projekt am Beispiel einer ausgewählten Biogasanlage die Möglichkeiten für das Erreichen einer guten Gärstoffqualität untersucht. Dies geschah gerade vor dem Hintergrund einer möglichen Stoffverunreinigung des üblichen Bioabfalls durch Kunststoffe. Hier konnte festgestellt werden, dass größere Biopolymerprodukte, wie sie im Cateringbereich verwendet werden, bei den mechanischen Vorbehandlungsschritten, die ähnlich gängigen Abfallsortierungsanlagen aufgebaut sind, aussortiert würden (44). Somit scheint eine komplikationslose Sortierung dieser Werkstoffe aus dem Gärsubstrat inklusive einer Unterscheidung von konventionellen Kunststoffen möglich.

Ebenso gegen die vermeintliche Nicht-Sortierbarkeit von konventionellen und Biokunststoffen sprechen neben Veröffentlichungen zum Recyclingverhalten von Biopolymeren, in denen deutlich die Machbarkeit einer Trennung herausgestellt wird, Ergebnisse eines Modelprojektes aus Kassel (55).

Dieses Projekt wurde von Mai 2001 bis November 2002 durchgeführt und untersuchte ausschließlich die Vermarktung und Verwertung von Biopolymerverpackungen sowie deren Akzeptanz (55), (56). So wurden in Einzelhandelsgeschäften Produkte in gekennzeichneten und als kompostierbar zertifizierten Verpackungen angeboten. Für die Dauer des damaligen Projektes wurde ein für Biopolymere gesondertes Sammelsystem bewilligt, das von einem deutschen Entsorgungsdienstleister betrieben wurde und die Inverkehrbringer von Biopolymerverpackungen von ihren Rücknahmepflichten befreite. Die Produkte konnten und sollten für die Zeit des Projektes über die kommunale Bioabfallsammlung entsorgt werden (47), (55), (56), (57). Auch wenn dieses Modellprojekt gezielt die Kompostierung des Biopolymerabfalls untersuchte, wird eine klare Aussage über die Sammlung und Sortierung von Biopolymeren getroffen (55), (57). So kann auch anhand dieser Studie davon ausgegangen werden, dass Biopolymere bei richtiger Kommunikation und Kennzeichnung sortierbar sind.

1.2.2.2 Gesetzliche Rahmenbedingungen

Derzeit gelten für die Produktion von Biogas in Biogasanlagen die gleichen rechtlichen Bestimmungen wie für Kompostierung (45). In Deutschland sind damit die Bioabfallverordnung (BioAbfV) und indirekt die Düngemittelverordnung (DüMV) als gesetzliche Grundlage für eine anaerobe Verwertung von Biopolymeren maßgeblich. Da jedoch bei einer erfolgreichen Biogasproduktion neben der Entsorgung auch klimaneutral Energie bereitgestellt wird, muss ebenso das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) und damit verbunden die Biomasseverordnung (BiomasseV) mit betrachtet werden.

1.2.2.2.1 Bioabfallverordnung (BioAbfV)

Die Bioabfallverordnung befasst sich mit der Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden und bezieht sich nur indirekt auf Biopolymere (58). Nach dieser Verordnung sind Bioabfälle derzeit wie folgt definiert:

> „Bioabfälle sind Abfälle zur Verwertung tierischen oder pflanzlichen Ursprungs oder aus Pilzmaterialien, die durch Mikroorganismen, bodenbrütige Lebewesen oder Enzyme abgebaut werden können, einschließlich Abfälle zur Verwertung mit hohem organischen Anteil tierischen oder pflanzlichen Ursprungs oder an Pilzmaterialien; …“ (58)

Diese Definition schließt zunächst Biokunststoffe mit ein. Allerdings muss bei einem Einsatz von Bioabfallkomposten gewährleistet sein, dass nur schadstoffarme und somit qualitativ geeignete Bioabfälle eingesetzt werden. So bedarf es zusätzlich einer Regelung bzgl. potentieller Schadstoffe bei einer Zulassung von Bioabfällen und daraus hergestellten Komposten als Düngemittel (2). Laut Anhang 1 der Verordnung, der „Liste der für eine Verwertung auf Flächen grundsätzlich geeigneten Bioabfälle sowie grundsätzlich geeigneten mineralischen Zuschlagstoffe“ sind bisher nur Kunststoffe erlaubt,

die als kompostierbar zertifiziert sind und darüber hinaus vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen (Tabelle 1-3) (58), (2).

Abfallbezeichnung gemäß AbfallverzeichnisVO (AVV) (Abfallschlüssel)	**Verwertbare Abfallarten der in Spalte 1 genannten Abfallbezeichnungen**	**Ergänzende Bestimmungen und Hinweise (Abfallherkunftsbereich gemäß AVV)**
Marktabfälle (20 03 02)	Biologisch abbaubare Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen sowie Abfälle aus deren Be- und Verarbeitung	Abbaubarkeit muss aufgrund der Vorgabe einer technischen Norm nachgewiesen werden

Tabelle 1-3: Bioabfallverordnung, Anhang 1, Tabelle 1 „Abfälle mit hohen organischen Anteil" (Auszug) - Quelle: **(58)**

Allerdings ist der Vorzug von „biologisch abbaubaren Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen sowie Abfällen aus deren Be- und Verarbeitung" aus Expertensicht unbegründet. Werden unabhängig von der Rohstoffbasis die Anforderungen der Bioabfallverordnung erfüllt, sollte dies ausschließlich für eine Bewertung von zu entsorgenden Abfällen entscheidend sein (2). Derzeit besteht lediglich die Möglichkeit Einzelgenehmigungen der Bundesländer über die Kompostierung von Materialien zu erhalten, die nicht zu 100 % aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen. In § 6 der Verordnung heißt es dazu:

> „Das Aufbringen von Bioabfällen und Gemischen, die andere als in Anhang 1 Nr.1 genannte Bioabfälle enthalten, bedarf der Zustimmung der zuständigen Behörde. Die Zustimmung kann nur im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde erteilt werden. Die zuständige Behörde hat vor Erteilung der Zustimmung im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde gegenüber den nach § 4 Abs. 2 und § 5 Abs. 2 Verpflichtungen die Durchführung von Untersuchungen auf weitere Schadstoffe im Sinne des § 4 Abs. 8 Satz 1 unter Berücksichtigung der Art, Beschaffenheit oder Herkunft der Bioabfälle und die Vorlage der Ergebnisse anzuordnen." (58)

Zukünftig werden jedoch alle als kompostierbar zertifizierten Biopolymere zur Kompostierung ausgenommen werden. So ist derzeit nur für „Abfalltüten, die zur Sammlung biologisch abbaubarer Abfälle wie z. B. Küchen- und Kantinenabfällen bestimmt sind" (59) eine Ausnahme dieser Regelung vorgesehen. Dazu wurde in der jüngeren Vergangenheit ein Novellierungs-Entwurf der Bundesregierung zur Bioabfallverordnung diskutiert, der auch diese Werkstoffe mit einbezieht (60), (2), (51). In dieser Novelle wurde u. a. der oben bereits erwähnte Anhang 1 ursprünglich wie in Tabelle 1-4 dargestellt verändert. Demnach hätten Biopolymere, die die o. g. Voraussetzungen erfüllen, über die Biotonne gesammelt und durch Kompostierung entsorgt werden können (60), (51).

Abfallbezeichnung gemäß AbfallverzeichnisVO (AVV) (Abfallschlüssel)	Verwertbare Abfallarten der in Spalte 1 genannten Abfallbezeichnungen	Ergänzende Bestimmungen und Hinweise (Abfallherkunftsbereich gemäß AVV)
Verpackungen aus Kunststoff (15 01 02)	biologisch abbaubare Werkstoffe (Kunststoffe) aus überwiegend nachwachsenden Rohstoffen	(Verpackungen [einschließlich getrennt gesammelter kommunaler Verpackungsabfälle]) Verwertung nur für Materialien, die nach DIN EN 13432 oder DIN 14995 zertifiziert sind
Kunststoffe (20 01 39)	biologisch abbaubare Werkstoffe (Kunststoffe) aus überwiegend nachwachsenden Rohstoffen	(getrennt gesammelten Fraktionen der Siedlungsabfälle) Verwertung nur für Materialien, die nach DIN EN 13432 oder DIN 14995 zertifiziert sind

Tabelle 1-4: Novellierung der Bioabfallverordnung, veränderter Anhang 1, Tabelle 1 „Abfälle mit hohen organischen Anteil" (Auszug) - Quelle: **(60)**, **(51)**

Jedoch wurden Ende 2011 vom Bundesrat folgende Änderungen dieser Novelle beschlossen:

> „In Artikel 1 Nummer 17 ist Anhang 1 Nummer 1 Buchstabe a wie folgt zu ändern (59):
>
> a) Die Zeile „"Verpackungen aus Kunststoff (15 01 02) ist zu streichen
>
> b) In der Zeile Kunststoffe (20 01 39) sind in Spalte 3 die Wörter „; Abfalltüten, die zur Sammlung biologisch abbaubarer Abfälle wie z. B. von Küchen- und Kantinenabfällen bestimmt sind" anzufügen"

Dies schließt – wie oben angedeutet – die meisten Biopolymere aus.

Als Begründung wird die Präzisierung der Vorgaben an die Verwertung biologisch abbaubarer Werkstoffe aus überwiegend nachwachsenden Rohstoffen (BAW) im Bioabfall angegeben. Zwar sei „aus umweltpolitischen Gesichtspunkten (…) die Förderung nachwachsender Rohstoffe" und eine „breite Verwendung der BAW (…)zum Ersatz konventioneller Kunststoffe wünschenswert" (59), jedoch ist „die Öffnung der Bioabfallverordnung für solche BAW nur unter eingeschränkten Voraussetzungen vertretbar" (59). So wird durch den Bundesrat vor allem eine Erhöhung der Fehlwurfrate befürchtet, die aufgrund nicht ausreichender Unterscheidbarkeit von konventionellen Kunststoffen durch den Verbraucher erwartet wird (59). Diese Schwierigkeit erwartet der Bundesrat jedoch nicht bei einer Getrenntsammlung dieser Werkstoffe und den kompostierbaren Abfalltüten, die bereits von Verbrauchern zur Beseitigung von Bioabfall genutzt werden (59). Als völlig unproblematisch hingegen werden Abdeck- und Mulchfolien aus BAW bewertet (Kunststoffabfälle ohne Verpackungen 02 01 04), die nach ihrer Nutzung in den Boden eingearbeitet werden können (59).

Diese Novelle wurde zwar vom Bundesumweltministerium noch einmal nachgebessert und damit nochmals neu verhandelt, jedoch betraf dies nicht die Abschnitte, in denen Biokunststoffe behandelt wurden, so dass diese Teile in der neuen Verordnung Bestand haben. Die Novelle ist am 01.05.2012 in Kraft getreten.

Unabhängig davon müssen die Komposte, die auf forst- und landwirtschaftliche Flächen sowie gärtnerisch genutzten Böden aufgebrachten werden sollen, auch den Anforderungen der Düngemittelverordnung entsprechen. (61)

1.2.2.2.2 Düngemittelverordnung (DüMV)

Die „Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsstoffen“ bestimmt u. a. auch die Ausgangsstoffe von Düngemitteln. (62) Damit berührt diese Verordnung auch die Aufbringung von Komposten, die je nach Nährstoffgehalt als Düngemittel verwendet werden können (2).

	Ausgangsstoff oder Stoffgruppe	**Einschränkung zulässiger Ausgangsstoffe**	**Weitere Auflagen, auch Angaben zum Zweck der Zugabe, ergänzende Vorgaben, Hinweise**
8.3.5	Biologisch abbaubare Werkstoffe (BAW)	Stoffe, die nach der Norm • DIN EN 13432 (im Beuth-Verlag GmbH, Berlin, erschienen und beim Deutschen Patentamt in München archivmäßig gesichert niedergelegt) oder • DIN EN 14995 zertifiziert wurden	Nur unvermeidliche Anteile im Rahmen der Verwertung von Stoffen nach Tabelle 7. Nur bei aerober Aufbereitung des gesamten organischen Materials, auch nach einer vorhergehenden Vergärung.

Tabelle 1-5: Düngemittelverordnung, Anhang 2, Tabelle 8.3 „Fremdbestandteile“ (Auszug) - Quelle: (45)

Diese Verordnung wurde bereits im Jahre 2008 novelliert und lässt somit als kompostierbar zertifizierte Biopolymere als Düngemittelausgangsstoff zu. In Anlage 2, Tabelle 8.3 „Fremdbestandteile“ werden diese wie in der Tabelle 1-5 aufgeführt (62). Generell werden in dieser Tabelle sämtliche Nebenbestandteile von Düngemitteln aufgeführt, die innerhalb einer Verwertung von Bioabfällen als „unvermeidliche“ Fremdbestandteile enthalten sein dürfen (51), (62). Somit sind laut dieser Verord-

nung kompostierbare Biobeutel für die Sammlung von Küchenabfällen u. w. als „unvermeidliche Anteile“ (62) zulässig, während bspw. Catering-Geschirr, welches nur indirekt mit Bioabfall in Berührung kommt, nicht erlaubt sind. Allerdings ist durch diese Verordnung vor einem Einsatz als Düngemittel eine aerobe Behandlung gefordert. Dies gilt auch für die „unvermeidlichen Anteile“, auch wenn hier bereits eine Vergärung vorangegangen ist (62). Dies wiederum ist ein Rückverweis auf die Bioabfallverordnung, die die biologische Behandlung von Bioabfällen regelt (51).

1.2.2.2.3 Erneuerbare Energien Gesetz (EEG)

Das „Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien“ hat das Ziel, die „nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung zu ermöglichen und den Beitrag Erneuerbarer Energien an der Stromversorgung deutlich zu erhöhen“ (63). Dieses Gesetz verpflichtet Netzbetreiber Anlagen zur Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien anzuschließen und vorrangig deren Strom abzunehmen und einzuspeisen (63), (51). Neben der Definition von erneuerbaren Energiequellen regelt dieses Gesetz ebenfalls die Stromvergütung. Im Falle der Energieerzeugung aus Biomasse richtet sich dabei die Vergütung nach der Anlagenleistung (63). Diese festgelegte Vergütung kann jedoch durch den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen zur Stromerzeugung nach Anlage 2 EEG steigen (63). Allerdings gelten als nachwachsende Rohstoffe nach § 27 Abs. 4 Nr. 2 ausschließlich

> „(…) Pflanzen oder Pflanzenbestandteile, die in landwirtschaftlichen, forstwirtschaftlichen oder gartenbaulichen Betrieben oder im Rahmen der Landschaftspflege anfallen und die keiner weiteren als der zur Ernte, Konservierung oder Nutzung in der Biomasseanlage erfolgten Aufbereitung oder Veränderung unterzogen wurden.“ (63)

Das schließt Biokunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen explizit aus, so dass hier keine Extravergütung erfolgt. Im Gegenteil: bei einer relevanten Menge an Biopolymeren im zu vergärenden Material kann nach dem aktuell gültigen EEG 2009 der sog. NawaRo-Bonus von bis zu 6 Ct/kWh aberkannt werden. Diesen Bonus erhalten derzeit Biogasanlagenbetreiber, die Strom aus fester Biomasse erzeugen und dazu ausschließlich nachwachsende Rohstoffe gemäß der Anlage 2 Nr. III des EEG 2009 (Positivliste) einsetzen (63). Laut Nr. VII der gleichen Anlage entfällt der Anspruch auf diesen Bonus allerdings endgültig, sobald die Voraussetzungen nicht mehr erfüllt sind, also bspw. Stoffe, die nicht mit der Anlage 2 und insbesondere der Positivliste übereinstimmen, eingesetzt werden (63). Dies betrifft auch Biokunststoffe.

Allerdings sind derzeit Biopolymere für die Verwertung in Biogasanlagen zulässig. Eine entscheidende, neben dem oben genannten Gesetz geltende, weitere Verordnung ist die „Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse“ (Biomasseverordnung). Diese Verordnung regelt u.a., welche

Stoffe als Biomasse gelten und ist somit auch für Biokunststoffe relevant. Entsprechend § 2 Abs. 2 Nr. 4 fallen Biopolymere unter den Begriff Biomasse, dort heißt es (64):

> „Biomasse im Sinne des Abs. 1 sind insbesondere: (…) Bioabfälle im Sinne von § 2 Nr. 1 der Bioabfallverordnung.“ (64)

Dies lässt Biopolymere eindeutig für den Einsatz zur Erzeugung von erneuerbaren Energien zu. Allerdings werden sie durch den Verweis auf die Bioabfallverordnung in Zukunft nicht mehr als Biomasse anerkannt werden. Voraussetzung hierfür ist allerding die bereits oben angedeutete Novellierung der Bioabfallverordnung. Somit ist die Möglichkeit der anaeroben Verstoffwechslung als Entsorgungsoptionen für Biopolymere in Zukunft derzeit aufgrund der nicht endgültig geregelten gesetzlichen Rahmenbedingungen ungewiss.

1.2.2.3 Konsequenz für die Arbeit

Bisher wurde die anaerobe Verstoffwechslung von Biopolymeren kaum betrachtet. Auch in den für die Biogasproduktion relevanten Verordnungen finden diese Werkstoffe bisher keine Beachtung. Darüber hinaus bestätigen die sehr unterschiedlichen Aussagen über die anaerobe Vergärung von Biopolymere das Ziel der vorliegenden Arbeit, allgemeine Untersuchungen über die Vergärbarkeit durchzuführen, um einen ersten Hinweis auf die Eignung dieser Werkstoffe für diese Entsorgungsoption zu erlangen.

Allerdings soll hier ausschließlich die reine Beurteilung der anaeroben Verstoffwechslung erfolgen, ohne Vorbehandlung oder Zusatzstoffe. In weiteren Forschungsvorhaben kann anschließend eine Spezialisierung auf die Vergärung von Biopolymeren und eine Untersuchung von Prozesshilfsmitteln erfolgen. Zudem können so für zukünftige gesetzliche Regelungen Entscheidungsgrundlagen für die Bewertung von Biopolymeren in Biogasanlagen geschaffen werden.

1.2.3 Verbrennung und die gesetzlichen Rahmenbedingungen

1.2.3.1 Verbrennung von Biopolymeren

Die Energiegewinnung aus Abfällen bekommt in Zeiten knapper werdender konventioneller Energieträger, wie bspw. Erdöl, eine immer größere Bedeutung. Insbesondere in städtischen Regionen erfolgt die Restabfallbeseitigung in erster Linie über die Hausmüllverbrennung und hat einen Anteil von ca. 30 % an der Abfallentsorgung in Deutschland. So wird durch die Müllverbrennung derzeit ca. 0,5 % des elektrischen Stroms im öffentlichen Netz bereitgestellt (15).

Auch Biopolymere und Produkte aus diesen Werkstoffen können einer energetischen Verwertung oder der thermischen Behandlung in Müllverbrennungsanlagen zugeführt werden. Die generelle Schonung von Primärenergieträgern durch Müllverbrennung kann dabei durch eine Verbrennung von Biopolymeren noch verbessert werden, da bei einem hohen Gehalt an nachwachsenden Rohstoffen in den Werkstoffen die entstehende Energie nahezu CO_2-neutral bereitgestellt werden kann und Biopolymere im Vergleich zu den meisten anderen Abfallbestandteilen einen relativ hohen Heizwert haben (47), (19), (44). Eine Studie des Niedersächsischen Umweltministeriums kommt hierbei zu der Einschätzung, dass die energetische Verwertung von Biopolymeren gegenüber der Kompostierung und sogar der Vergärung vorzuziehen ist (39). Besonders vorteilhaft werden hier bspw. die oben erwähnte Vermeidung von Emissionen fossiler Primärbrennstoffe und die Energiegewinnung und -nutzung bewertet. Kompostierung wie Vergärung verbrauchen laut dieser Studie mehr Energie durch Aufbereitung, Umsetzen und teilweises Beheizen, als – ausschließlich bei der Vergärung – gewonnen werden könnte (39). Allerdings greift das Niedersächsische Umweltministerium bei seiner Abwägung der Vor- und Nachteile auf einen Vergleich von Biokunststoffen mit Klärschlamm zurück. Aufgrund der Ähnlichkeiten dieser Materialien seien die Ergebnisse der Untersuchung zur Klärschlammverwertung auch für Biokunststoffe zutreffend, so das Ministerium (39). Diese Ergebnisse können jedoch nicht ohne weiteres auf Biokunststoffe übertragen werden. Zwar enthält auch Klärschlamm wenig Nährstoffe, jedoch verfügt er meist über einen hohen Anteil an Schadstoffen, die Biokunststoffe nachweislich nicht beinhalten. Darüber hinaus besteht er aus bis zu 95 % Wasser und ist auch daher nicht direkt mit Biopolymeren vergleichbar (47). Ein Vergleich der Entsorgungsoptionen dieser Werkstoffe sollte somit eher mit den konventionellen Kunststoffen und deren Abfällen erfolgen.

Im Hinblick auf die Umweltbelastung durch Verbrennung haben die petrochemisch basierten Kunststoffe und Kunststoffabfälle einen schlechten Ruf. Im Mittelpunkt der befürchteten Umweltbelastungen stehen dabei hauptsächlich Schwermetalle wie Cadmium, Blei, Chrom und deren Verbindungen, aber auch Dioxine und Furane. Diese Befürchtungen sind jedoch bei nicht geblendeten und nicht additivierten Standardkunststoffgruppen, wie Polyolefinen, Polyestern und Polyamiden sowie Polystyrol, unbegründet (19). Diese zeigen bei näherer Betrachtung der chemischen Struktur hauptsächlich Kohlenwasserstoffverbindungen. Sie beinhalten ohne die Beimischung von Additiven keine Schwefelverbindungen und sind ursprünglich schwermetallfrei, so dass bei einer vollständigen Verbrennung in der Regel nur Kohlenstoffdioxid und Wasser entstehen (19). Lediglich bei Polyestern und Polyamiden kann es aufgrund von Stickstoffwasserstoffverbindungen auch zur Bildung von Stickoxiden kommen, während bei Polystyrol die aromatischen Strukturen bei entsprechenden Verbrennungstemperaturen vollständig zerstört werden (19). In praxisnaher Betrachtung gibt es daher keine Anhaltspunkte dafür, dass durch die Verbrennung von Standardkunststoffen besondere Umweltbelas-

tungen zu befürchten sind. Dies gilt auch für die Verbrennung von Biopolymeren, bei denen aufgrund der biokompatiblen Zusammensetzung grundsätzlich keine nennenswerten Umweltbelastungen zu erwarten sind (2), (19), (65).

Allerdings ist unbestritten, dass durch die Verbrennung von gemischten Kunststoffabfällen Emissionen entstehen. So gibt bspw. das Mitverbrennen von halogenierten Kunststoffen wie PVC immer wieder Anlass zu Diskussionen. Vorrangig verantwortlich dafür ist, neben anderen Grundstoffen, der hohe Chlorgehalt im PVC. Darüber hinaus ist unbestritten, dass besonders Abfälle mit hohen Chloridkonzentrationen an der Bildung von Dioxinen und Furanen beteiligt sind (19), (17). Ein weiterer Aspekt sind die bereits erwähnten, häufig im Kunststoffbereich eingesetzten Additive oder auch bspw. schwermetallhaltige Farben. So ist auch bei Biopolymeren noch gänzlich ungeprüft, wie sich zugesetzte Additive bei einer Verbrennung verhalten (2). Allerdings kann hier von den gleichen Zusammenhängen wie bei petrochemischen Kunststoffen ausgegangen werden.

Generell wurden zur Verbrennung von Biopolymeren bisher noch kaum Ergebnisse veröffentlicht. Jedoch wurde zu diesem Thema eine Masterarbeit an der Hochschule Hannover in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) durchgeführt (66). Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sich die untersuchten Werkstoffe aus Biopolymeren aufgrund der sowohl theoretischen als auch empirisch ermittelten Brennwerte für eine energetische Verwertung und damit verbunden thermischen Nutzung eignen (67), (68). Jedoch wurden bei der Betrachtung der Brandgaszusammensetzung auch einige wenige (öko)toxikologisch kritische Komponenten identifiziert, die jedoch auch bei der thermischen Verwertung von konventionellen Kunststoffen und sogar Holz auftreten (67), (69). Darüber hinaus konnte auch für Biopolymere festgestellt werden, dass sich aus ökotoxikologischer Sicht höhere Verbrennungstemperaturen günstiger auf die Brandgaszusammensetzung auswirken (65), (68). So ist bei der Verbrennung von Biopolymeren kein höheres Schadstoffpotenzial als von konventionellen Haushalts- und Gewerbeabfällen zu erwarten (66).

1.2.3.2 Gesetzliche Rahmenbedingungen

Maßregelnd für den Betrieb von Abfallverbrennungsanlagen und die angeschlossene Rauchgasreinigung ist die „Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen“ im 17. Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchV) (70). Diese Verordnung regelt feuerungstechnische Maßnahmen, Reststoffbehandlung, Wärmenutzung, sowie Messverfahren und Betriebsstörungen und bestimmt den Einsatz ergänzender Technologien zur Abgasreinigung (70), (19).

Neben der Auslegung von Verbrennungsanlagen und dazugehöriger technischer Einrichtungen, werden auch bzgl. der Feuerung klare Vorgaben gesetzt, um eine möglichst vollständige Verbrennung der Abfälle und der entstehenden Rauchgase zu gewährleisten. In § 4, Absatz 2 bzw. 4 heißt es dazu (70):

„(2) Verbrennungsanlagen sind so zu errichten und zu betreiben, dass die Temperatur der Verbrennungsgase, die in Verbrennungsanlagen bei der Verbrennung von Abfällen oder Stoffen nach § 1 Abs. 1 entstehen, nach der letzten Verbrennungsluftzuführung mindestens 850 Grad C (Mindesttemperatur) beträgt. (…) (4) Jede Verbrennungslinie einer Verbrennungsanlage ist mit einem oder mehreren Brennern auszurüsten. Die Brenner müssen während des Anfahrens und bei drohender Unterschreitung der Mindesttemperatur mit Erdgas, Flüssiggas, Wasserstoff, gasförmigen Brennstoffen (…) betrieben werden.“ (70)

Auch die Behandlung von Reststoffen, die zwar grundsätzlich zu vermeiden sind, jedoch während der Verbrennung auftreten können, wird durch diese Verordnung geregelt (§ 7) (70):

„Schlacken, Rostaschen, Filter- und Kesselstäube sowie Reaktionsprodukte und sonstige Abfälle der Abgasbehandlung sind nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes in der Fassung der Bekanntmachung vom 26. September 2002 (BGBl. I S. 3830) zu vermeiden, zu verwerten oder zu beseitigen. Soweit die Verwertung technisch nicht möglich oder unzumutbar ist, sind sie ohne Beeinträchtigung des Wohls der Allgemeinheit zu beseitigen.“ (70)

Grundsätzlich gibt es innerhalb der Verordnung allerdings keine gesonderten Regelungen für die Verbrennung von Biopolymeren oder Emissionsgrenzwerte. So gelten auch für diese Werkstoffe die im Anhang II „Bestimmung der Emissionsgrenzwerte für Mitverbrennungsanlagen“ unter Absatz II.2 (Besondere Vorschriften für Feuerungsanlagen, in denen Abfälle oder Stoffe gemäß § 1 Abs. 1 mitverbrannt werden) folgende Emissionsgrenzwerte:

Emissionsparameter	**Konzentration $\left[\frac{mg}{m^3}\right]$**	
	Tagesmittelwerte	½-Stundenmittelwerte
Gesamtstaub	20	k. A.
gasförmige anorganische Chlorverbindungen, angegeben als Chlorwasserstoff	10	60
gasförmige anorganische Fluorverbindungen, angegeben als Fluorwasserstoff	1	4
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, angegeben als Stickstoffdioxid	500	k. A.
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid, angegeben als Schwefeldioxid	50	200
organische Stoffe, angegeben als Gesamtkohlenstoff	10	k. A.
Quecksilber und seine Verbindungen, angegeben als Quecksilber	0,03	0,05

Tabelle 1-6: Feste Emissionsgrenzwerte - Quelle: **(70)**

Somit können auch vonseiten der gesetzlichen Rahmenbedingungen Biopolymere und deren Produkte einer energetischen Verwertung zugeführt werden.

1.2.3.3 Konsequenz für die Arbeit

Aufbauend auf die bereits erwähnte Masterarbeit an der Fachhochschule Hannover soll in dieser Arbeit zudem die CO_2-Neutralität der bereits vorliegenden Verbrennungsergebnisse untersucht werden. Damit soll abschließend eine vollständige Aussage über die Eignung der Biopolymere zu dieser Verwertungsoption und deren möglicher Beitrag zu einer CO_2-neutralen Energiebereitstellung getroffen werden.

1.2.4 Biopolymere und Biopolymerblends

Derzeit existiert deutschlandweit für den Begriff „Biopolymer" keine rechtlich abgesicherte und somit klar formulierte Definition. Daher soll in der vorliegenden Arbeit unter dieser Bezeichnung ein Kunststoff verstanden werden, der mindestens eine der Eigenschaften

- aus natürlichen (nachwachsenden) Rohstoffen bestehend
- biologisch abbaubar

erfüllt (2). Demnach müssen Biopolymere nicht zwangsweise ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen, da auch biologisch abbaubare Kunststoffe eine petrochemische Rohstoffbasis haben können. Ebenso unterliegen nicht alle Biopolymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe einer biologischen Abbaubarkeit (2). Daher ergeben sich derzeit generell drei Biopolymergruppen, die in Abbildung 1–9 dargestellt sind.

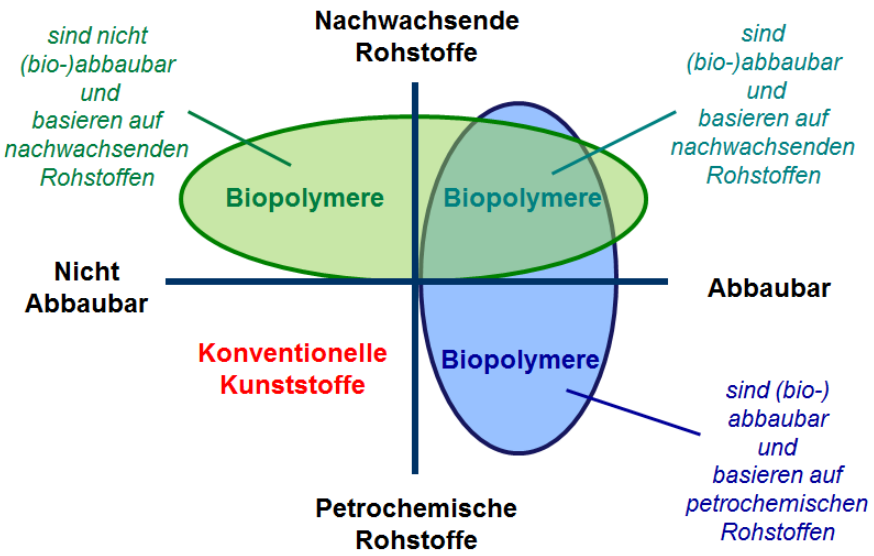


Abbildung 1–9: Biopolymergruppen, modifiziert - Quelle: **(2)**

Die unterschiedlichen Werkstoffe können dabei auf ganz verschiedenen Wegen hergestellt werden. So kann eine Polymerisation dieser Werkstoffe gänzlich unabhängig vom Rohstoffursprung sowohl auf einem chemisch herbeigeführtem, als auch auf biologischem bzw. natürlichem Weg erfolgen (2). Eine spätere potentielle Abbaubarkeit resultiert dabei ausschließlich aus der entstehenden Molekülstruktur und nicht aus dem Ursprung der eingesetzten Rohstoffe (2).

Somit ergeben sich generell unterschiedliche Methoden zur Herstellung von Biopolymeren, denen zugleich in Abbildung 1–10 sowohl die eingesetzten Rohstoffgruppe, sowie die wichtigsten daraus hergestellten Werkstoffe zugeordnet sind (2).

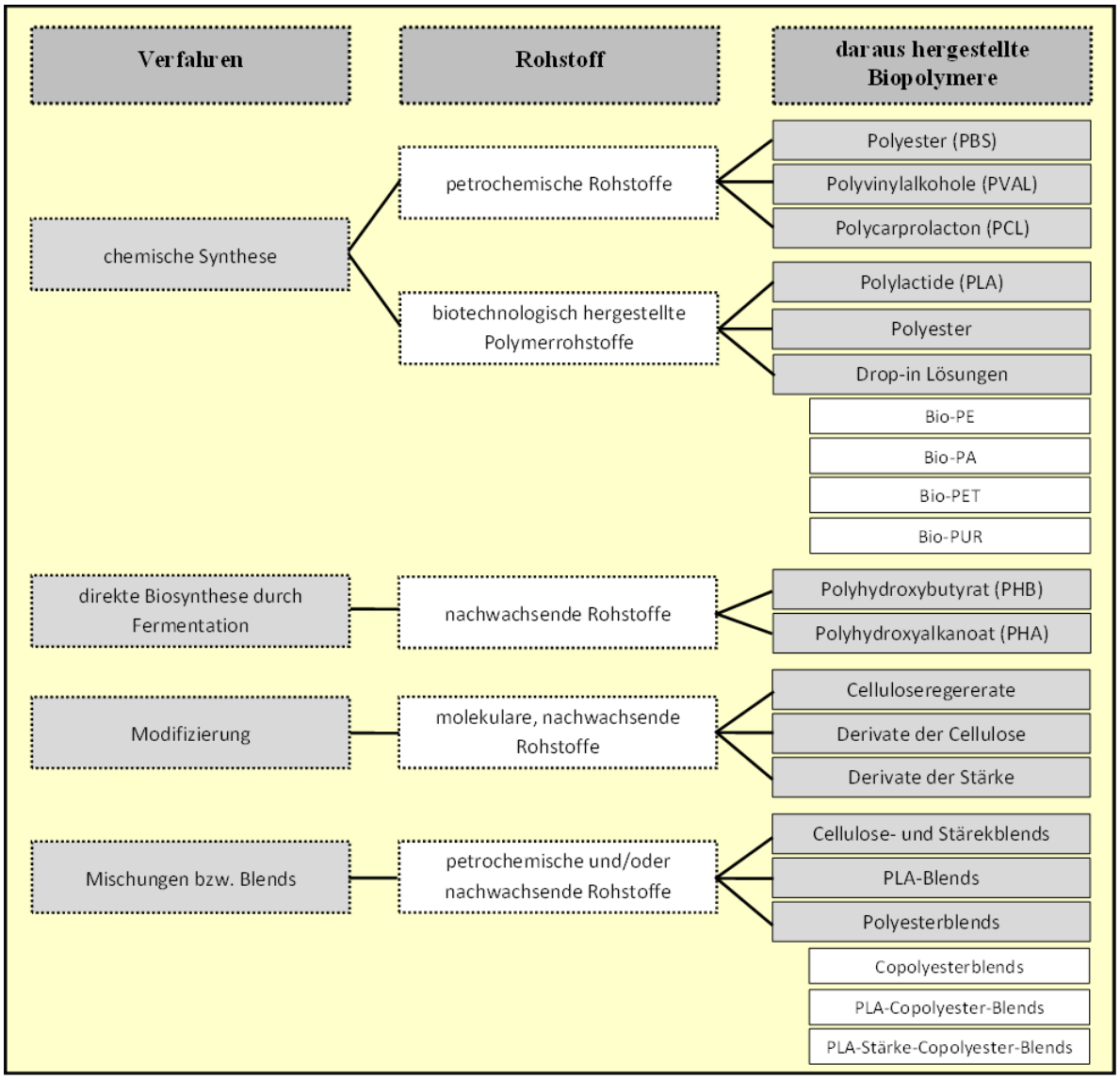


Abbildung 1–10: Übersicht der wichtigsten Biopolymere und ihrer Herstellungsmethoden, modifiziert - Quelle: **(2)**

Bei vielen Biopolymeren handelt es sich jedoch nicht um sortenreine Werkstoffe, sondern um Blends. Als Blend bezeichnet man einen ein- oder mehrphasig Kunststoff, in dem mindestens zwei Polymere

miteinander verbunden worden sind (71). Blends auf Basis von Biopolymeren können dabei sowohl aus Mischungen von petrochemisch- und biobasierten Rohstoffen für die Herstellung von Copolymeren als auch verschiedenen Biopolymeren unterschiedlicher Rohstoffgruppen bestehen. Sowohl für konventionelle Werkstoffe als auch für Biopolymere gilt dabei: Nur bei gleicher Polarität und sehr guter Kompatibilität der eingesetzten Komponenten entstehen homogene bzw. einphasige Blends (71). Dies bedeutet, dass die jeweiligen Komponenten „bis auf die molekulare Ebene thermodynamisch mischbar“ (2) bzw. ineinander löslich sein müssen (71), (2). Eine Heterogenität von Blends und damit die Mehrphasigkeit ist jedoch nicht zwingend von Nachteil (72). In der Regel bleiben viele anwendungsspezifische Eigenschaften der Ausgangskomponente erhalten, die durch einige Charakteristika der Blendkomponente erweitert werden (72).

Allerdings ist hier die Morphologie der Komponenten und damit die Phasenverteilung entscheidend. Die Übergänge zwischen einer guten und weniger guten Anbindung der Phasen sowie einer vollständigen und einer nur partiellen Mischbarkeit sind dabei fließend (71). Darüber hinaus hängt sie maßgeblich von der Verträglichkeit der Polymere untereinander ab, die wiederum wesentlich von der Molmasse der Blendpartner und dem Verarbeitungsprozess (insb. der Temperatur) beim Blenden beeinflusst wird (71). Abbildung 1–11 zeigt zwei Beispiele heterogener Blends.

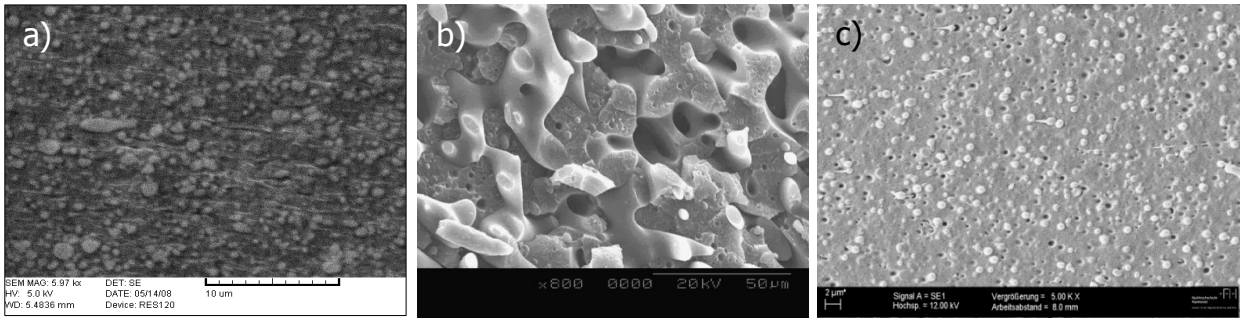


Abbildung 1–11: Bilder von heterogenen Blends im Querschnitt: a) SEM-Bild eines Stärkeblend (diskontinuierliche Phase = thermoplastische Stärke), **(2)**, b) REM-Bild eines PS/PP-Blend (diskontinuierliche Phase = PP), **(73)** und c) REM-Bild Ecovio (diskontinuierliche Phase = PLA), eigene Aufnahme

Bei einem heterogenen Blend bildet in der Regel der mengenmäßig überwiegende Kunststoffanteil die Matrix, an die sich die weitere Polymerkomponente anbindet. Ist eine Verträglichkeit der Polymere untereinander aufgrund einer chemischen Ähnlichkeit und ihrer Polarität nicht gegeben, ist die Anbindung zu einem großen Teil von der Größe der Grenzfläche abhängig und damit stabiler, je kleiner die Kunststoffpartikel sind (71). Dabei lässt sich sowohl die Größe als auch die Verteilung der Partikel in der Matrix durch den Verarbeitungsprozess steuern. Generell sollte allerdings der Anteil der zweiten Blendkomponente je nach Werkstofftyp 30-40 wt-% nicht überschreiten, um die Gefahr einer Phasenumkehrung durch Teilchenagglomeration zu minimieren.

Beim Blenden von Biopolymeren werden in der Regel Blends auf Basis von zwei unterschiedlichen Werkstoffen hergestellt (2). Auch hier stehen die Kompatibilität und feine Verteilung der beiden Phasen im Vordergrund. Zur Erhöhung der Verträglichkeit, der meist aufgrund verschiedener Polarität inkompatiblen Werkstoffe, werden Additive bei der Verarbeitung hinzugegeben (2) – ähnlich den konventionellen Werkstoffen. Diese lagern sich zum einen an den Grenzflächen an (Verbesserung der Grenzflächenqualität) und reduzieren zum anderen die Oberflächenspannung (Verkleinerung der Partikelgröße, Verringerung der Agglomerationsgefahr) (2). Allerdings ist derzeit weder bei Blends aus konventionellen Kunststoffen noch bei Biopolymerblends eine Voraussage der Vermischbarkeit und des Verteilungsgrades vollständig möglich. Daher können zur Charakterisierung des Mischungszustandes ausschließlich Untersuchungen im Anschluss an die Verarbeitung vorgenommen werden (71). Zu diesen Methoden gehören die auch in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mittels thermischer (DSC; siehe auch Kapitel 2.3.5.2) und elektronenoptischer Analyse (REM; vgl. Abbildung 1–11 bzw. Kapitel 2.3.6.1).

Darüber hinaus ist bei den meisten Werkstoffblends die genaue Zusammensetzung und deren Verhältnisformel bzw. Summenformel oft nicht genau bekannt. Dies gilt allerdings auch für einige der reinen Biopolymere. Die Kenntnis darüber ist jedoch Bedingung zum Verständnis und der Bewertung der Ergebnisse dieser Arbeit.

Die Elementaranalyse als gängige Untersuchungsmethode zur Feststellung der Summen- bzw. Verhältnisformeln unbekannter Stoffe ist bei Biopolymeren bisher nicht explizit und umfassend angewandt worden, daher gibt es hierzu bisher keine Veröffentlichungen. Jedoch soll diese Untersuchungsform für die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Untersuchungsergebnisse genutzt werden.

Neben dieser allgemeinen Fragestellung nehmen in der jüngsten Vergangenheit auch die Sonderregelungen für biobasierte Biopolymere zu, so dass zukünftig vermehrt auf den Anteil nachwachsender Rohstoffe geachtet werden wird (2). Das bedingt, dass Werkstoffe oder auch Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen auf den Anteil an biogenem Material getestet und ggf. auch zertifiziert werden. Bisher besteht diese die Möglichkeit im europäischem Raum jedoch lediglich bei zwei Zertifizierungsstellen, dem DIN CERTCO (Deutschland) und Vincotte (Belgien), die beide mit zu verleihenden Zertifizierungszeichen den biobasierten Kohlenstoffanteil ausweisen (74), (75). Die Zertifizierung erfolgt dabei unter Anwendung der gängige Methode ASTM-D6866 (76).

DIN CERTCO vergibt ein sog. „Qualitätszeichen biobasierter Produkte“ in den Abstufungen 20 - 50 %, 50 – 85 % und > 85 %, wobei sich die Angabe der Prozentzahl auf den Gewichtsanteil an biobasierten Kohlenstoff bezieht (74).

Abbildung 1–12: Qualitätszeichen biobasierter Produkte des DIN CERTCO - Quelle: **(74)**

Dabei fordert der DIN CERTCO eine Doppelmindestanforderung an das jeweilige Produkt: Dies ist zum einen eine Mindestmenge an organischem Material, welcher als Glühverlust bestimmt ist und 50 % nicht unterschreiten sollte, sowie einen Mindestanteil an biobasiertem Kohlenstoff, der 20 % überschreiten muss. Werden diese letztgenannten 20 % nicht erreicht, kann jedoch eine Bescheinigung über den biogenen Kohlenstoffgehalt erstellt und eine „Registrierung biobasierter Produkte“ mit einem biobasiertem Anteil < 20 % erfolgen (74), (77).

Auch Vincotte vergibt mit seiner Zertifizierung ein Logo, aus dem der Anteil an biogenem Kohlenstoff hervorgeht. Ausschlaggebend ist dabei die Anzahl an Sternen am linken Rand des Logos. Berücksichtigt werden folgende Abstufungen: 20 - 40 % (1 Stern), 40 - 60 % (2 Sterne), 60 - 80 % (3 Sterne) und > 80 % (4 Sterne). Auch hier bezieht sich die Angabe der Prozentzahl auf den jeweiligen Anteil an biobasierten Kohlenstoff (75), (78).

Abbildung 1–13: Zertifizierungslogo für biobasierte Produkte des Vincotte - Quelle: **(79)**

Bei diesen beiden Programmen handelt es sich allerdings ausschließlich um eine freiwillige Zertifizierung, der sich Hersteller unterzeihen können. Eine einheitliche Norm bzgl. biobasierter Produkte und Werkstoffe und damit verbunden deren einheitliche Bewertung ist derzeit sowohl national als auch international geplant, liegt jedoch noch nicht vor (80).

Darüber hinaus wird momentan die Option diskutiert nicht nur das Verhältnis der Isotope des Kohlenstoffes zu nutzen, um den biobasierten Anteil feststellen zu können, sondern auch die Isotopenverhältnisse weiterer Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff hinzuzuziehen. Dadurch könnten genauere Angaben zum biobasierten Anteil von Biopolymeren getroffen werden, da diese Werkstoffe im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen einen hohen Anteil an Heteroatomen aufweisen. Die dadurch unterschiedlich ausfallenden Kohlenstoffanteile können falsche Schlussfolgerungen ergeben, die durch eine zusätzliche Betrachtung weiterer Isotopenverhältnisse verhindert werden können. Hierfür muss jedoch zunächst ein Standard entwickelt werden (80).

Beide Methoden, Elementar- wie Radiokarbonanalyse, fanden bisher in der wissenschaftlichen Untersuchung von Biopolymeren keine Anwendung und sollen daher erstmalig in dieser Arbeit genutzt werden. Die Ergebnisse sollen dabei sowohl für eine theoretische Ermittlung der zu erwartenden Biogaserträge als auch der Bewertung der CO_2-Neutralität der direkten und indirekten Verbrennung von Biopolymeren genutzt werden.

1.3 Ziele der Arbeit

Um das ökologische Potential von Biopolymeren gänzlich ausschöpfen zu können, ist es notwendig, neben der biogenen Rohstoffbasis nicht nur die potentielle biologische Abbaubarkeit oder Kompostierbarkeit zu betrachten. Ebenso sollten weitere Entsorgungsoptionen für die Biopolymerwerkstoffe bzw. daraus hergestellte Produkte erwogen werden, da diese zukünftig – auch aufgrund der vermehrten Tendenz hin zu beständigen Biokunststoffen – vermehrt in den bestehenden Entsorgungslinien zu finden sein werden. In dieser Arbeit sollen daher die wichtigsten Entsorgungsoptionen wie das Verbrennen, die Biogasproduktion und das Recycling grundlegend für Biopolymere untersucht werden, die bisher kaum betrachtet wurde, jedoch durch eine Mehrfachnutzung den Vorteil dieser Werkstoffe maximieren und damit deren Nachhaltigkeit steigern können. Daher sollen erstmalig maßgebende, strukturierte Untersuchungen zu diesen Entsorgungsoptionen mit hohem Kaskadennutzen durchgeführt werden. Die sich daraus ergebenden Ergebnisse können anschließend auch als grundlegende Werte zur Bewertung der Entsorgung von Biokunststoffen im Rahmen von Ökobilanzen genutzt werden.

Im Vorfeld muss dabei für eine spätere Beurteilung der Ergebnisse sowie der Einschätzung zur CO_2-Neutralität eine chemische Charakterisierung mittels Elementaranalyse und Radiokarbonmethode erfolgen. Mit den zu ermittelnden Gewichtsanteilen der beteiligten Elemente können die Summenformeln dieser Werkstoffe bestimmt und damit die theoretisch zu erwartenden Werte für die Umwandlung zu Biogas bzw. der Verbrennung ermittelt werden. Mit diesen Informationen können in Verbindung mit den Ergebnissen der Radiokarbonmethode der biobasierte Werkstoffanteil und damit letztlich auch die CO_2-Neutralität der verschiedenen Entsorgungsoptionen bestimmt werden.

Zunächst soll in der vorliegenden Arbeit das Recycling von Biopolymeren untersucht werden. Hierbei gibt es kaum Erfahrungen, da bisher bei den meisten Anwendungen nicht die Mehrfachverwendung, sondern die biologisch Abbaubarkeit als einzige Entsorgungsoption betrachtet wurde. Eine Betrachtung des Recyclings von Biopolymeren soll daher in zwei Schritten erfolgen: So werden sowohl das sortenreine Recycling von Biokunststoffen, sowie das Recycling von konventionellen, durch Biopolymere kontaminierten Kunststoffabfallströmen untersucht. Den Untersuchungen zur Auswirkung

der Kontaminierung von Abfallströmen mit Biopolymeren wird dabei ein besonderer Stellenwert beigemessen und erfolgt durch die gezielte Eincompoundierung von unterschiedlichen Biopolymeren in konventionelle Polymere. Anschließend werden die rheologischen und mechanischen Eigenschaften sowohl der sortenreinen Rezyklate, als auch der neu entstehenden Compounds aus konventionellen Kunststoffen und Biopolymeren untersucht und bewertet.

Weiterhin soll auch die Verbrennung von Biopolymeren bewertet werden, bei der als wichtigster Zusatznutzen Energie bereitgestellt, die, je nach Höhe des Anteiles an nachwachsenden Rohstoffen im zu verbrennenden Werkstoff, CO_2-neutral gewonnen werden kann. Daher sollen aufbauend auf den Ergebnissen der an der Hochschule Hannover durchgeführten Masterarbeit die dort ermittelten Werte theoretisch überprüft werden, um das ökologische Potential der Verbrennung als Entsorgungsoption zu bewerten.

Diese Bewertung soll auch für die indirekte Verbrennung durch Biogas erfolgen. Diese bisher kaum betrachtete nachhaltige Entsorgungsmöglichkeit soll zunächst anhand verschiedener Laborfermenter grundlegend untersucht werden. Dabei werden sowohl Auswirkungen einer möglichen Materialvorbehandlung (Zerkleinerung, thermische Vorbehandlung), als auch Einflüsse von Material- (chemische Zusammensetzung, Molekulargewicht, Kristallinität) bzw. Untersuchungsparametern (mesophiles bzw. thermophiles Inokulum) auf die Zersetzung von Biopolymeren und die daraus resultierende Biogasmenge näher betrachtet. Anschließend erfolgt eine Übertragung der Ergebnisse in die Praxis. Durch das Einbringen von Biopolymeren in eine reale Biogasanlage sollen die zuvor ermittelten Ergebnisse verifiziert werden.

Diese Untersuchungen der verschiedenen Entsorgungsoptionen von Biopolymeren sollen maßgebend für weitere Forschungsvorhaben auf diesem Gebiet sein.

2 Material und Methoden

2.1 Biopolymere

2.1.1 Allgemeines

In der nachfolgenden Tabelle sind die in dieser Arbeit untersuchten Materialien (inkl. Handelsnamen und Hersteller) mit den in dieser Arbeit untersuchten Entsorgungsmethoden aufgelistet.

untersuchte Biopolymerwerkstoffe	**Hersteller**	**Handelsname**	**Entsorgungsmethode**			
			Recycling		**Biogas**	**Verbrennung**
			Pre	Post		
Polyester (PTT)	DuPont	Sorona EP Typ 3301 NC010	x			
Polyester (PBS)	Mitsubishi Chemicals	GS PLA AD92W			x	x
Polyester (PBAT)	BASF SE	Ecoflex C1200		x		x
Polyvinylalkohole (PVOH)	Kuraray Co. Ltd.	Mowiol 5-88			x	x
Polycaprolacton (PCL)	Polyfea	Caprowax P 6002			x	x
Polycaprolacton (PCL)	Polyfea	Caprowax P 6006			x	
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 2002 D				x
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 3001 D			x	x
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 3051 D	x	x	x	
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 3251 D			x	
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 4032 D			x	x
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 4060 D			x	
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 7000 D				x
Bio-PE	Braskem	PE-LD Versuchs-typ				x
Bio-PA	AKRO-PLASTIC GmbH	Akromid S3 1	x			
Polyhydroxyalkanoat (PHBV)	Tianan Biologic Material Co. Ltd	ENMAT Y1000P	x			
Celluloseregenerate	Innovia Films Ltd.	NatureFlex 30NE			x	
Derivate der Cellulose	Mazzucchelli 1849 S.p.A.	Biocellat 6V-30-S Natur T1807			x	x
thermoplastische Stär-ke (TPS)	BIOTEC	Bioplast GF 106/02	x		x	x
Celluloseblends	FKuR Kunststoff GmbH	Biograde C 7500 CL			x	x

untersuchte Biopolymerwerkstoffe	Hersteller	Handelsname	Entsorgungsmethode			
			Recycling		Biogas	Verbrennung
			Pre	Post		
Stärkeblends	BIOTEC	Bioplast GS 2189			x	
Stärkeblends	Cereplast Inc.	Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)			x	
Stärkeblends	Novamont S.p.A.	Mater-Bi NF01U			x	x
Stärkeblends	Novamont S.p.A.	Mater-Bi YI01G	x	x		
PLA-Blends	BASF SE	Ecovio C2203	x	x		
PLA-Blends	BASF SE	Ecovio C2224			x	x
PLA-Blends	FKuR Kunststoff GmbH	Bio-Flex F 1130			x	x
Polyesterblends	Cereplast	Compostable 6001				x

Tabelle 2-1: Übersicht über die untersuchten Biopolymere

Die technischen Datenblätter der einzelnen Werkstoffe sind dem Anhang – Theorie, A.1 (S. 275) zu entnehmen. Im weiterführenden Kapitel soll näher auf die einzelnen untersuchten Werkstofftypen eingegangen werden und ihre genauen Eigenschaften spezifisch beschrieben werden.

2.1.2 Untersuchte Werkstofftypen

In der vorliegenden Arbeit wurden aus allen zur Verfügung stehenden Biopolymere die derzeit am Markt meist vertretenen Werkstoffe ausgewählt, um grundlegende Untersuchungen zur Entsorgung dieser Werkstoffe durchzuführen. Das folgende Unterkapitel soll einen Überblick über die verwendeten Biopolymere geben. Die Unterteilung der beschriebenen Werkstoffe erfolgt dabei anhand der verschiedenen Herstellmethoden (vgl. hierzu Kapitel 1.2.4).

2.1.2.1 Biopolymere auf Basis petrochemischer Rohstoffe (chemische Synthese)

2.1.2.1.1 Polyvinylalkohole (PVOH)

Polyvinylalkohole sind synthetisierte Polymere nicht natürlichen Ursprunges, die ihre thermoplastischen Eigenschaften durch beigefügte Weichmacher erhalten. Je nach Mikrostruktur sind sie meistens in Wasser löslich, jedoch unlöslich in vielen organischen Lösemitteln. Dabei hängen die Haupteigenschaften dieses Werkstoffes vom Polymerisierungsgrad, dem Hydrolysegrad und der Verteilung der hydrolysierten Gruppen ab (2).

Abbildung 2–1: Chemische Struktur von Polyvinylalkohol - Quelle: **(2)**

Allerdings erfolgt die Herstellung dieser Werkstoffe nicht über eine direkte Polymerisation, sondern über die Hydrolyse eines Esters (Polyvinylacetat (PVAc)). Dies ist begründet durch die Unbeständigkeit des Vinylalkoholmonomers, welches aufgrund einer schnellen Isomerisierung in die energetisch begünstigte Ketonform des Acetaldehyds reagiert (81), (2). Daher wird zunächst ein Polyvinylacetat hergestellt, das anschließend in einem nachgelagerten Reaktionsschritt zu PVOH verseift wird.

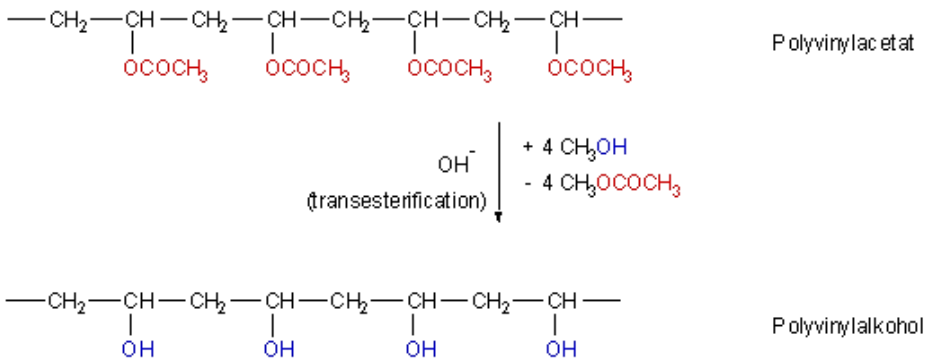


Abbildung 2–2: Verseifung des Polyvinylacetats zu PVOH - Quelle: **(2)**

In der Regel unterscheidet man zwischen voll- (Hydrolysegrad 98,5 mol-% [± 1 mol.-%]) und teilverseiften (Hydrolysegrad 88 mol-% [± 1 mol.-%]) PVOH-Typen (2). Dabei hängen der strukturelle Aufbau und die physikalischen Eigenschaften des PVOH wesentlich vom verwendeten Polyvinylacetat und dem verwendeten Herstellungsprozess (kontinuierlich oder diskontinuierlich) ab (2).

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten PVOH-Typ handelt es sich um ein Material der Fa. Kuraray Europe GmbH mit der Bezeichnung Mowiol 5-88. Hierbei handelt es sich um ein teilverseiftes Material mit einem Hydrolysegrad von 86,7-88,7 mol.-% und einem Restmethanolgehalt von < 3 wt-% (siehe auch Datenblatt im Anhang – Theorie). In der Regel wird der Polymerisationsgrad (Degree of Polymerization [DP]) von PVOH durch die dynamische Viskosität (in mPa · s) einer 4 %igen wässrigen PVOH-Lösung bei 20 °C festgestellt (2). Der in dieser Arbeit untersuchte Typ ist mit einer Viskosität von 5-6 mPa · s eher niedrigviskos, was einem Polymerisationsgrad von 500-600 entspricht.

Das Mowiol 5-88 liegt als Granulat vor und ist laut Hersteller zu 97,5 % (± 2,5 %) wasserfrei. Wasser dient bei PVOH in der Regel als flüchtiger Weichmacher, dessen Ausdunsten durch Glycerin-Zusatz verhindert werden kann (2). So können durch den Einsatz von Glycerin als äußerer Weichmacher

zwischenmolekulare Wechselwirkungen (durch polare Hydroxygruppen) reduziert und so die thermoplastische Verarbeitbarkeit des Materials gewährleistet werden (2). Trotz einer nicht zertifizieren Kompostierbarkeit wurde an dem Material u. a. die anaerobe Verstoffwechselung untersucht, da sich PVOH in der Regel in wässriger Lösung gut biologisch abbaut (2). So sind in der Literatur Untersuchungen bekannt, bei der in einer Analyse der Kompostierbarkeit unterschiedlicher PVOH-Typen ein guter Primärabbau und das Auflösen in wässrigen Systemen beobachtet werden konnte (2). Ein Sekundär- bzw. Endabbau jedoch konnte in der durch die Norm vorgegebenen Zeit aufgrund der fehlenden Heteroatome in der Molekülkette nicht ausreichend festgestellt werden (2).

Die Wasserlöslichkeit des PVOH hängt dabei maßgeblich von dem Hydrolyse- und Polymerisationsgrad und damit vom jeweiligen PVOH-Typ ab (2). Grund hierfür sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen und zunehmende Kristallinität, die durch die hydrophilen Hydroxygruppen induziert werden (2). Daher kommt es mit zunehmendem Hydrolysegrad in vollverseiften Typen durch eine Überlagerung dieser beiden Effekte zu einer verstärkten Hydrophilie und einer Erhöhung der Wasserstoffbrückenbindung und damit zu einer deutlich schlechteren Wasserlöslichkeit (2). Teilhydrolysierte Werkstoffe – wie das hier untersuchte PVOH – hingegen haben einen relativ hohen Anteil an Acetatgruppen, die ihrerseits hydrophob sind und damit zu einer Reduzierung der Wasserstoffbrückenbindungen führen (2). Dadurch nehmen sowohl die zwischenmolekularen Wechselwirkungen als auch die Kristallinität des Werkstoffes ab (2). Das hier untersuchte Mowiol 5-88 hat mit 10,8 w/w-% (± 0,8 w/w-%) eine ausreichende Menge an Acetatgruppen, um die Wasserlöslichkeit auch bei niedrigen Temperaturen (20-40 °C) zu gewährleisten (siehe auch Datenblatt im Anhang – Theorie) und bildet damit die Basis für die Untersuchung der anaeroben Verstoffwechslung mittels Nassfermentation.

Für das hier verwendete Material liegt nur ein wenig umfangreiches Datenblatt vor (siehe auch Anhang – Theorie), daher wird auf eine tabellarische Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften verzichtet.

2.1.2.1.2 Polycaprolacton (PCL)

Polycaprolacton ist ein Polyester und gehört wie PVOH zur Gruppe der bioabbaubaren Biopolymere mit synthetischem Ursprung, deren Hauptbausteine Methyl- und Estergruppen sind (2).

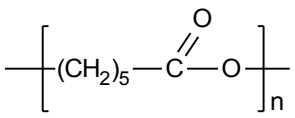


Abbildung 2–3: Chemische Struktur von Polycaprolacton - Quelle: **(2)**

Dabei bestimmen sowohl das Verhältnis dieser Hauptbestandteile und deren Verteilung im Polymer als auch der Polymerisationsgrad sowie „einpolymerisierte Komponenten“ (2) die Kristallinität und damit die tatsächlichen Eigenschaften der verschiedenen PCL-Typen (2). Allerdings führt eine hohe Beweglichkeit innerhalb der Polymerkette und geringe zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu einer geringen Glasübergangs- (-60 °C) und Schmelztemperatur (60 °C) (2), (82). Darüber hinaus sind die PCL-Typen mit einer Molmasse unter 5.000 $\left[\frac{g}{mol}\right]$ aufgrund einer hohen Kristallinität spröde, während Typen mit höherer Molmasse (50.000 $\left[\frac{g}{mol}\right]$) teilkristallin aufgebaut sind und damit eine hohe Elastizität besitzen (83).

Die Herstellung dieses Werkstoffes erfolgt durch eine anionische oder kationische Ringöffnungspolymerisation von ε-Caprolacton (2), (83). Dabei dient die anionische Polymerisation der Erzeugung von Oligomeren und Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht, während durch die kationische Polymerisation hochmolekulare Polymere synthetisiert werden (83). Dazu werden (für die Herstellung von Homopolymeren hoher Molmasse oder Copolymeren mit bspw. Lactiden) Aluminium- oder Zinnalkoxide als Katalysatoren verwendet (83). Generell ist dabei die Herstellung der von Polycaprolactam (Polyamid bzw. PA 6) sehr ähnlich: So wird Polyamid ebenfalls durch eine Ringöffnungspolymerisation von Caprolactam erzeugt. Da beide Polymere zudem zwischen den Verknüpfungsstellen die gleiche Anzahl an CH_2-Gruppen enthalten, liegt die Unterscheidbarkeit dieser Werkstoffe lediglich in den Verknüpfungsstellen selbst. Diese werden bei Polycaprolacton aus Carbonsäureestern (CO-O-Gruppen) bzw. bei Polyamid aus Amidgruppen (CO-NH-Gruppen) gebildet (2). Generell verfügt Polycaprolacton über vergleichbare mechanische Eigenschaften konventioneller, nicht abbaubarer Polyolefine und ist mit den meisten Kunststoffen verträglich (2).

Beim PLC handelt es sich um einen biologisch abbaubaren Werkstoff, der ein vollständiges und schnelles Abbauverhalten zeigt (2), (83). Dabei zeigen Typen mit einer kleineren molaren Masse eine bessere Verstoffwechslung als PCL-Werkstoffe mit hoher Molmasse. Zudem kann die Abbaurate durch Copolymerisation mit Glykoliden und Lactiden oder der Zugabe von tertiären Aminen oder Oleinsäure verbessert werden (83).

Bei den untersuchten Typen handelt es sich um Biopolymer-Blends auf PCL-Basis mit einem anderen nicht näher bekanntem Biopolyester und Triglyceriden bzw. modifizierten Pflanzenölen Fa. Polyfea. Da das Material bisher hauptsächlich in Nischenanwendung der flexiblen Verpackung zu finden ist und dabei besonderen Wert auf die Kompostierbarkeit und die biogene Rohstoffbasis legt, wurden anhand dieser Materialien ausschließlich Untersuchungen zur anaeroben Verstoffwechslung und Verbrennung vorgenommen.

Bezeichnung		Caprowax P 6002	Caprowax P 6006
Hersteller		Polyfea	
Nomenklatur		Blends auf PCL-Basis mit einem Biopolyester und Triglyceriden	Blends auf PCL-Basis mit einem Biopolyester und modifizierten Pflanzenölen
Dichte bei 23 °C $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$		1,05 - 1,15	1,05 - 1,15
MVI $\left[\frac{cm^3}{10\ min}\right]$ (90 °C/2,16 kg)		4,0 - 12,0	2,5 - 6,0
Erweichungstemperatur [°C]		56 - 59	57 - 63
Schmelztemperatur [°C]		64*	68*
Molekulargewichtsmittel M_w [Da]		102.721*	84.835*
Anwendung		Spritzguss	Tiefziehfolie, Blasformen
Untersuchungen	Biogas	x	x
	Verbrennung	x	

Tabelle 2-2: Untersuchte PCL-Typen der Fa. Polyfea - Quelle: Polyfea 2012 (siehe Anhang – Theorie) || * eigene Untersuchungen

2.1.2.2 Biopolymere auf Basis biotechnologisch hergestellte Polymerrohstoffe (chemische Synthese)

Derzeit kommen bei der Untersuchung von Biopolymeren auf Basis biotechnologisch hergestellter Rohstoffe insbesondere Polylactide (PLA) sowie weitere (Bio)Polyester in Betracht. Eine weitere wichtige Gruppe bilden zudem mittlerweile auch die so genannten Drop-in Lösungen, auf die ebenfalls in diesem Kapitel näher eingegangen werden soll.

2.1.2.2.1 Polylactid (PLA)

Polylactid ist derzeit mit Abstand das mengenmäßig wichtigste Biopolymer (2). Dieser Werkstoff basiert auf Milchsäure, welche durch Fermentation hergestellt wird. Als Nährstoffquelle der in einer Vorfermentation bereitgestellten Mikroorganismen dienen dabei kohlenhydrathaltige Rohstoffe (Stärke, Zucker, etc.), die vor der Hauptfermentation konditioniert werden (2). Anschließend erfolgt eine Isolation und Aufreinigung der gewonnenen Milchsäure. Aus dieser kann das Polylactid in den meisten Fällen über eine Synthese durch Oligomerisation zu Lactid mit anschließender Polymerisation hergestellt werden (2). Die Zusammensetzung des dabei zunächst entstehenden Dilactides und somit auch die Eigenschaften (Kristallinität, mechanische und thermische Kennwerte) des späteren Werkstoffes sind dabei abhängig von der verwendeten Milchsäure. Diese ist ein optisch aktives Isomer und tritt in zwei Formen, der L(+)- und der D(-)-Milchsäure, auf. Dabei erfolgt die optische Aktivität

durch die Stellung der Hydroxygruppe (OH). So können drei unterschiedliche Dilactide entstehen (Abbildung 2–4); reine Dimere (L,L-Lactid und D,D-Lactid) und ein Gemisch aus den beiden existierenden Monomerformen. Diese sog. Mesolactide treten am häufigsten bei der Herstellung von PLA auf. Liegen bei diesem Gemisch die beiden optischen Formen zu gleichen Teilen vor, spricht man zudem von einem sog. Racemat oder einem racemischen Gemisch (2), (84), (85). Die entstandenen Dimere werden anschließend in einer Ringöffnungspolymerisationsreaktion zu Polylactid umgewandelt, dessen maßgebliche Eigenschaften durch das Verhältnis des D- und L-Lactides zueinander im meistens entstehenden Copolymer bestimmt werden. Darüber hinaus bestimmt dieses Verhältnis auch die Gefügestruktur des Werkstoffes. So handelt es sich bei einem Copolymer (Mesolactid) um einen amorphen Werkstoff, während ein Homopolymer (PLLA oder PDLA) teilkristallin ist (86).

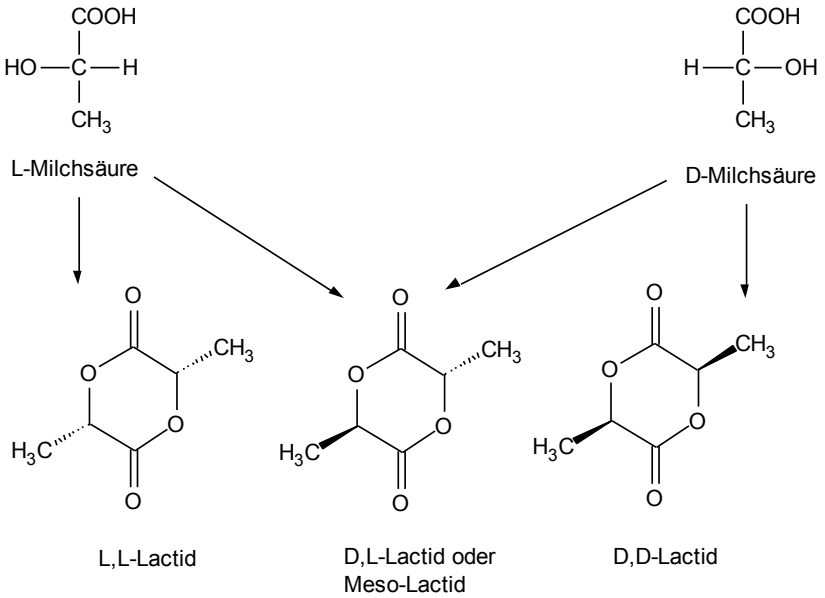


Abbildung 2–4: Milchsäure-Isomere und daraus resultierende Dilactide - Quelle: **(2)**

Diese unterschiedlichen Strukturen haben ebenfalls einen Einfluss auf die Eigenschaften des PLAs. So führen amorphe Strukturen mit ihren stark verzweigten Molekülketten inkl. langer Seitenketten zu geringerer Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit des im Fall von PLA durchsichtig vorliegenden Werkstoffes (87), während es bei den teilkristallinen Strukturen aufgrund regelmäßiger Anordnung und kurzer Seitenketten zu einer Parallelbündelung der Molekülketten kommt, so dass kristalline und auch amorphe Gefüge nebeneinander liegen können (87), (88). Dies führt sowohl zu einer Trübung des Materials als auch zu einer Verbesserung der mechanischen und thermischen Stabilität durch Nebenvalenzbindungen im kristallinen Bereich und damit höherer Bindungsenergien (86). Somit kommt es mit zunehmendem Anteil der jeweils anderen Dimerform im Mesolactid zu einer Abnahme der Kristallinität und damit auch der mechanischen Eigenschaften (86).

Generell gilt dabei bspw. mit zunehmendem L-Lactid-Anteil in einem PDLA Homopolymer (89):

Eigenschaft	**Veränderung des L/D-Isomer-Verhältnis (Homopolymer → Copolymer)**
Kristallinität	↓
Schmelztemperatur	↓
Zug- bzw. Biegefestigkeit	↓
biologische Abbaubarkeit	↑

Tabelle 2-3: Veränderung des Eigenschaftsverhalten eines PLA- Copolymeren im Vergleich zu einem Homopolymer - Quelle: **(86)**

Darüber hinaus lässt sich das Eigenschaftsprofil von PLA jedoch auch durch Additivierung oder Blenden verändern. Dabei haben die Werkstoffe hinsichtlich ihrer Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften im Vergleich zu den meisten anderen Biopolymeren ein technisch sehr ausgereiftes Eigenschaftsprofil (2).

Bezeichnung		**2002 D**	**3001 D**	**3051 D**	**3251 D**	**4032 D**	**4060 D**	**7000 D**
Hersteller		NatureWorks LLC						
Nomenklatur		PLA-Copolymere aus L- und D-Lactid						
Struktur		teil-kristallin	teil-kristallin	teil-kristallin	teil-kristallin	teil-kristallin	amorph	teil-kristallin
Glasübergangs-temperatur [°C]		55-60	55-60	55-65	55-65	55-60	52-58	55-60
Schmelztemperatur [°C]		145-155	160-170	150-160	150-160	155-165	125-135	145-155
L/D-Isomer-Verhältnis [%]		95,75/ 4,25	98,6/1,4	95,85/ 4,15	95,85/ 4,15	98,6/1,4	88/12	95,75/ 4,25
Molekulargewichts-mittel M_w [Da]		nicht bekannt	112.775*	177.245*	86.606*	214.337*	215.094*	nicht bekannt
MFI $\left[\frac{g}{10\,min}\right]$ (190 °C, 2,16 kg)		5 – 7	10 - 30	10 - 25	70 - 85	5 - 15	10	5 - 15
Anwendung		Extrusion	Spritz-guss	Spritzguss	Spritz-guss	Folie	Folie (Siegel-schicht)	Blas-formen (ISBM)
Untersuchungen	R			x				
	B		x	x	x	x	x	
	V	x	x			x		x

R = Recycling, B = Biogas, V = Verbrennung

Tabelle 2-4: Untersuchte PLA-Typen der Fa. NatureWorks LLC - Quelle: NatureWorks LLC 2012 (siehe Datenblatt im Anhang – Theorie) || * eigene Untersuchungen

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind PLA-Copolymere der Fa. NatureWorks, an denen die unterschiedlichen Entsorgungseigenschaften untersucht werden. Tabelle 2-4 stellt die untersuchten Werkstoffe mit den wichtigsten Eigenschaften vor. Die letzte Zeile zeigt zudem die durchgeführten Untersuchungen. Mit den verschiedenen PLA-Typen kann ein guter Überblick über die verschiedenen Werkstoffe und deren Entsorgungseigenschaften gegeben werden.

So wurde für das Recycling explizit ein Spritzguss-Typ ausgewählt, da in den entsprechenden Recyclingströmen eher diese Typen zu finden sein werden. Für die Untersuchung zur Verstoffwechslung zu Biogas hingegen wurden zusätzlich noch Folien-Typen mitausgewählt, da diese sich besonders für diese Entsorgungsoption eignen würden. Bei der Verbrennung hingegen wurden aus allen Einsatzarten jeweils ein Typ ausgewählt, um diese miteinander vergleichen zu können.

2.1.2.2.2 Weitere Biopolyester

Neben PLA existieren weitere Polyester auf Basis biogener Monomere. Zu dieser Gruppe zählen auch die bereits näher beschriebenen Polycaprolactone, sowie Polyhydroxyalkanoate, auf die an anderer Stelle noch eingegangen werden soll (siehe auch Kapitel 2.1.2.3). Diese werden jedoch im allgemeinen Sprachgebrauch als eigenständige Polymertypen verstanden (2), so dass an dieser Stelle nur die Co- bzw. Terpolyester wie Polytrimethylenterephthalat (PTT), Polybutylensuccinat (PBS) und Polybutylenadipat-Terephthalat (PBAT) erwähnt sein sollen, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sind.

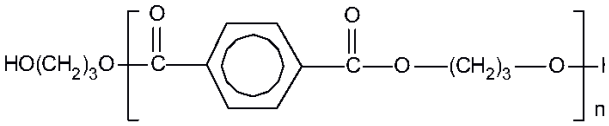


Abbildung 2–5: PTT – Polytrimethylenterephthalat - Quelle: **(2)**

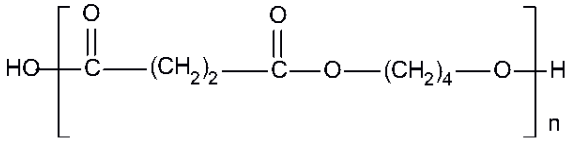


Abbildung 2–6: PBS – Polybutylensuccinat - Quelle: **(2)**

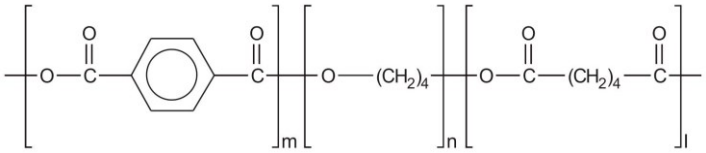


Abbildung 2–7: PBAT – Polybutylenadipat-Terephthalat - Quelle: **(2)**, modifiziert

Grundsätzlich sind Polyester durch ihre Esterbindung charakterisiert. Diese entstehen durch Gleichgewichtsreaktionen von Alkoholen und Säuren und spalten Wasser ab. Dabei unterscheiden sich die vorliegenden Polyester hauptsächlich durch die Gruppen bzw. Verbindungen zwischen den jeweiligen Esterbindung (2). Meist basieren – in Kombination von petrochemischen Polymerbausteinen – die

vorliegenden Bio-Polyester auf biobasierten Alkoholen und/oder Hydroxycarbonsäuren (2). Jedoch differieren sowohl die Anteile an nachwachsenden Rohstoffen und daraus hergestellter Werkstoffkomponenten als auch die biologische Abbaubarkeit bei den unterschiedlichen Werkstoffen stark. Aufgrund dessen ist es nur schwer möglich eine klare Definition zu formulieren, in deren Rahmen noch von so genannten Bio-Polyestern gesprochen werden kann (2). Die mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe sind darüber hinaus denen von vollständig petrochemisch basierten Polyestern wie PET oder PBT sehr ähnlich (2).

Abbildung 2–5 bis Abbildung 2–7 stellt die chemische Struktur der in dieser Arbeit untersuchten Biopolyester PTT, PBS und PBAT dar. Dabei wurden das PTT und PBAT ausschließlich auf ihre Recyclingeigenschaften bzw. das PBA nur bzgl. seiner (in)direkten Verbrennungseigenschaften hin untersucht. Diese Auswahl erfolgte aufgrund der bisherigen Einsatzfelder der jeweiligen Materialien. Tabelle 2-5 fasst die wichtigsten Eigenschaften dieser Biopolyester zusammen. Weitere Informationen zu den Werkstoffen sind den Datenblättern im Anhang – Theorie zu entnehmen.

Bezeichnung		**EP3301 NC010**	**GS PLA AD92W**	**Ecoflex C 1200**
Hersteller		Fa. DuPont	Fa. Mitsubishi Chemicals	Fa. BASF SE
Nomenklatur		PTT	PBS	PBAT
Dichte bei 23 °C $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$		1,32	1,24	1,25 – 1,27
MFI $\left[\frac{cm^3}{10\,min}\right]$		keine Angaben	4,5 (190 °C/2,16 kg)	2,7 – 4,9 (190 °C/2,16 kg)
Schmelztemperatur [°C]		250 - 270	88	210 - 220
Molekulargewichtsmittel M_w [Da]		78.860*	keine Angaben	keine Angaben
Anwendung		Spritzguss	Flachfolienextrusion	Folie
Untersuchungen	Recycling	x		x
	Biogas		x	
	Verbrennung		x	

Tabelle 2-5: Untersuchte Polyesterwerkstoffe unterschiedlicher Hersteller - Quelle: DuPont, Mitsubishi Chemicals, BASF 2012 (siehe Anhang – Theorie) || * eigene Untersuchungen

2.1.2.2.3 Drop-In-Lösungen (Bio-PA und Bio-PE)

Eine weitere wichtige Gruppe bilden die Drop-in Lösungen, wie die in dieser Arbeit untersuchten Bio-Polyamid (Bio- Polyamid) und Bio-Polyethylen (Bio- Polyethylen).

Als Drop-In-Lösungen bezeichnet man Biokunststoffe, die biobasierte Äquivalente bekannter konventioneller Kunststoffe sind. Diese haben die gleiche chemische Struktur und damit die bekannten Werkstoff-eigenschaften (2). Dabei können die Werkstoffe vollständig (bspw. Bio-PE) oder teilweise (bspw. Bio-PA) aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt sein (30).

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Bio-PA handelt es sich um einen Werkstoff des Typs PA 6.10 der Fa. Akro-Plastic mit der Bezeichnung Akromid S3 1. Dieses ist laut Herstellerangabe ein Polyamid auf Basis einer aus Rizinusöl synthetisierten Sebacinsäure (vgl. Abbildung 2–8) (90).

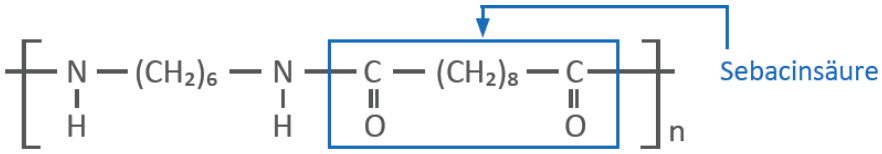


Abbildung 2–8: Chemische Struktur von Bio-PA 6.10 - Quelle: **(90)**

Polyamide auf Basis dieser Säure wurden laut der Fa. Akro-Plastic bereits in den 50er Jahren entwickelt. Allerdings konnte die Herstellung aufgrund der günstigen Verfügbarkeit von Erdöl nicht kommerzialisiert werden, so dass sie ausschließlich als Nischenprodukte im Markt blieben (90). Erst mit steigendem Interesse an biogenen Rohstoffen im Bereich der Kunststoffe konnten sich die Bio-PAs etablieren.

Der in dieser Arbeit untersuchte Werkstoff findet bereits in technischen Bereichen Anwendung, was u. a. durch die gegenüber anderen Polyamiden geringere Feuchteaufnahme, gute Kälteschlagzähigkeit sowie die sehr hohe chemische und hydrolytische Beständigkeit begründet ist (90). Daher wurden anhand dieses Materials ausschließlich Untersuchungen zum Recyclingverhalten vorgenommen. Die weiteren Kennwerte sind der Tabelle 2-6 zu entnehmen.

Die Werkstoffe auf Polyolefin-Basis, insb. Bio-PE, befinden sich teilweise noch im Entwicklungsstatus. Darüber hinaus gibt es weltweit derzeit nur einen Hersteller (Fa. Braskem S.A.), dessen Bio-Polyolefine kommerziell verfügbar sind. Dieser vertreibt seine Jahresproduktion jedoch ausschließlich an einige wenige marktführende Unternehmen (bspw. Procter & Gamble) (2). Auch über die Herstellparameter des Bio-PE ist lediglich bekannt, dass es aus Bioethanol auf Basis von Zuckerrohr hergestellt wird. Durch eine anschließende Dehydrierung zu Ethen und Polymerisation entsteht schließlich das Polyethylen (91), (2). Seit 2010 produziert Braskem jährlich rund 200 kt (92).

In der vorliegenden Arbeit konnte aufgrund der schwierigen Verfügbarkeit ausschließlich ein Bio-PE-Versuchstyp untersucht werden, der derzeit noch nicht am Markt verfügbar ist. Zu diesem Material

liegt derzeit kein technisches Datenblatt vor. Dabei wurde – da aufgrund der chemischen Äquivalenz von einem guten Recyclingverhalten ähnlich dem von konventionellen PE auszugehen ist – anhand dieses verfügbaren Bio-PEs ausschließlich eine Untersuchung zur direkten Verbrennung vorgenommen, um vor allem die CO_2-Neutralität bzw. den biobasierten Kohlenstoffanteil zu analysieren.

Bezeichnung		**Akromid S3 1**	**Versuchstyp**
Hersteller		Fa. Akro-Plastic GmbH	Fa. Braskem S.A.
Nomenklatur		Bio-PA (PA 6.10)	Bio-PE
Dichte bei 23 °C $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$		1,08	nicht bekannt
Zug-E-Modul [MPa]		1.200	nicht bekannt
Schmelztemperatur [°C]		200	nicht bekannt
Molekulargewichtsmittel M_w [Da]		81.661*	nicht bekannt
Anwendung		Spritzguss	Folie
Untersuchungen	Recycling	x	
	Verbrennung		x

Tabelle 2-6: Untersuchte Polyesterwerkstoffe unterschiedlicher Hersteller - Quelle: DuPont, Mitsubishi Chemicals, BASF 2012 (siehe Anhang – Theorie) || * eigene Untersuchungen

2.1.2.3 Biopolymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe (direkte Biosynthese durch Fermentation)

Die direkte fermentative Herstellung von Biopolymeren auf Basis von Polyhydroxyalkanoaten (PHA) wird im Folgenden kurz anhand des Beispiels von Polyhydroxybutyrat (PHB) bzw. Polyhydroxyvalerat (PHV) erläutert, da im Rahmen dieser Arbeit ein Blockcopolymer aus diesen beiden PHA-Typen untersucht wurde.

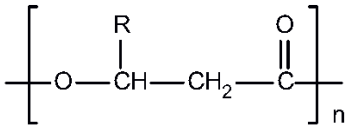


Abbildung 2–9: Allgemeine Struktur von Polyhydroxyalkanoaten - Quelle: **(2)**

Bei Polyhydroxyalkanoaten handelt es sich um optisch aktive, aliphatische Polyester, die – ähnlich dem PLA – durch eine direkte Fermentation hergestellt werden. Dabei gibt es je Polyhydroxalkanoatmolekül eine reaktive Gruppe, die den jeweiligen Typ charakterisiert (vgl. Abbildung 2–9).

Gilt R = CH_3, ergibt sich das so genannte Polyhydroxybutyrat bzw. die Polyhydroxybuttersäure (PHB) (2); gilt R = C_2H_5 ist das sog. Polyhydroxyvalerat bzw. Polyhydroxyvaleriansäure gebildet.

Ähnlich der Herstellung von Polylactiden, erfolgt für die Herstellung von Polyhydroxyalkanoaten zunächst eine Vorfermentation, in der die verschiedenen Bakterienstämme zur Herstellung der unterschiedlichen Polyhydroxyalkanoattypen vermehrt werden. Dabei sind einige wenige Bakterientypen für die Herstellung eines bestimmten Polyhydroxyalkanoattyps verantwortlich (2). Die eigentliche Herstellung der Biopolymere erfolgt dann bei der Hauptfermentation; dabei bilden die Mikroorganismen im Unterschied zur PLA-Produktion den Werkstoff intrazellulär (2). Im Anschluss werden die polymerbeladenen Mikroorganismen mittels Separation isoliert und zerstört, so dass der Polymerrohstoff der Zellen gewonnen werden kann. Nach einer Reinigung und Trocknung kann der gewonnene Werkstoff nach einer Granulierung unter Zugabe von Additiven weiterverarbeitet werden (2).

In dieser Arbeit wird ein PHBV untersucht. Dies ist ein Blockcopolymer, dass aus HB (Hydroxybuttersäure)-armen PHV-Bestandteilen und HV (Hydroxyvaleriansäure)-armen PHB-Bestandteilen zusammengesetzt ist (Abbildung 2–10) (93). Dabei liegt der Valeratanteil bei kommerziell verfügbaren PHBV-Copolymeren in der Regel bei ca. 10 mol-% (2).

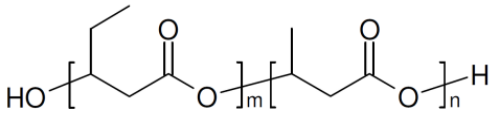


Abbildung 2–10: Chemische Strukturformel PHBV - Quelle: **(93)**

Auch bei dieser Biopolymerart werden die Eigenschaften maßgeblich durch die variablen Polymerisationsgrade, die Vielfalt der Monomereinheiten selbst und die verschiedenen Strukturisomerien bestimmt (2). So ist das reine PHB mit einer einzigen Methylgruppe als Seitenkette sehr kristallin (in der Regel zwischen 60 - 70 %) und daher steif und spröde. Auch der Schmelzpunkt liegt mit 170 - 180 °C sehr hoch und nahe an der Zersetzungsgrenze (93), (2). Mit zunehmender Länge der Seitenketten und damit auch zunehmenden Comonomeranteilen mit längerkettigen Seitenketten oder eben bei den Copolymeren kommt es zu einer Abnahme der Kristallinität und damit zu zäheren Werkstoffeigenschaften der PHAs (2). Das bedeutet, dass mit zunehmendem Valeratanteil im PHBV die mechanischen Eigenschaften wie Härte und E-Modul abnehmen. Diese Erhöhung der Elastizität nimmt allerdings bei einem Anteil von mehr als 70 mol% wieder ab (93). Auch die thermischen Eigenschaften (Schmelztemperatur, Glasübergangstemperatur) sinken (93), (2). Zudem liegt die Glasübergangstemperatur mit ca. 4 °C unterhalb der Raumtemperatur, so dass der Werkstoff nach einer Verarbeitung noch nachkristallisieren kann (93). Darüber hinaus weist das PHBV bei hohen Temperaturen eine Oxidationsempfindlichkeit auf (93), was bedeutet, dass PHBV unter Einwirkung von Luft oberhalb

der Schmelztemperatur oxidativ abzubauen beginnt. Dies geschieht dabei hauptsächlich im Bereich der der HB-armen PHV-Bestandteile (93).

Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Material handelt es sich um ein PHBV der Fa. Tianan Biologic Material Co. Ltd mit der Bezeichnung ENMAT Y1000P. Tabelle 2-7führt die wichtigsten Eigenschaften auf. Laut Herstellerangaben hat dieses Material eine Kristallinität von 46 % und schmilzt bei 167 °C. Diese Angaben lassen auf einen Valertanteil von knapp unter 10 % schließen (2). Da mit dem vorliegenden Material hauptsächlich Spritzgussprodukte hergestellt werden, wurde ausschließlich Untersuchungen zum Recyclingverhalten dieses wenig am Markt vertretenem Werkstoff vorgenommen.

Bezeichnung		**ENMAT Y1000P**
Hersteller		Tianan Biologic Material Co. Ltd (Vertrieb Europa: Peter Holland BV)
Nomenklatur		PHBV
Dichte bei 23 °C $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$		1,24
Zug-E-Modul [MPa]		1.400
Kristallinität [%]		46
MFI $\left[\frac{cm^3}{10\,min}\right]$ (170 °C/2,16 kg)		1,5 – 2,5
Schmelztemperatur [°C]		167
Molekulargewichtsmittel M_w [Da]		271.787*
Anwendung		Spritzguss
Untersuchungen	Recycling	x

Tabelle 2-7: Untersuchtes PHBV der Fa. Tianan Biologic Material Co. Ltd - Quelle: Peter Holland 2012 (siehe Anhang – Theorie) || * eigene Untersuchungen

2.1.2.4 Biopolymere auf Basis modifizierter, nachwachsender Rohstoffe

In dieser Gruppe werden Werkstoffe auf Basis von Polysacchariden, insbesondere Cellulose und Stärke, behandelt.

Stärke, als natürliches Polymer, welches von Pflanzen als Reservekohlenhydrat gespeichert wird, besteht aus Stärkekörnern, welche aus den Makromolekülen Amylose und Amylopektin aufgebaut sind (2). Um aus diesem Material Biopolymere herzustellen sind unterschiedliche Wege möglich. Da jedoch auf den Einsatz von Stärke für eine Produktion anderer Werkstoffe bereits indirekt bei der Beschreibung der PLA-Herstellung eingegangen worden ist (Maisstärke als Aussgangsstoff), gefüllte Verbundwerkstoffe nicht Gegenstand dieser Arbeit sind und die Verwendung in Blends in einem wei-

teren Kapitel näher beschrieben werden soll, soll hier ausschließlich auf die thermoplastische Stärke näher eingegangen werden (vgl. Kapitel 2.1.2.4.1).

Auch die Cellulose ist wie die Stärke ein natürliches Polymer, welches aus Glucosemolekülen zusammengesetzt ist. Jedoch ist die Cellulose ausschließlich linear aufgebaut und besitzt somit keine verzweigte Kettenstruktur wie das in der Stärke auftretende Amylopektin. Des Weiteren sind die verbindungsrelevanten Sauerstoffatome im Gegensatz zur Stärke äquatorial angeordnet. Dieser molekulare Aufbau in Verbindung mit der kristallinen Struktur der Cellulose hat eine höhere chemische Beständigkeit zur Folge (2), (94). Generell unterscheidet man unter den Biopolymeren auf Basis von Cellulose zwei Hauptgruppen: Die so genannten Celluloseregenerate (Kapitel 2.1.2.4.2) und Cellulosederivate (Kap. 2.1.2.4.3). Bei Letztgenannten unterteilt man zudem in die Celluloseether und Celluloseester (2), von denen in dieser Arbeit nur das Celluloseester näher untersucht wurde.

2.1.2.4.1 Thermoplastische Stärke

Thermoplastische Stärke wird hauptsächlich extrusionstechnisch hergestellt. Hierbei erfolgt während der Extrusion eine Destrukturierung der Stärkekörner, so dass ein Thermoplast auf Basis der bereits erwähnten Makromoleküle Amylose und Amylopektin entsteht (2), (95). Die Polarität dieser beiden Moleküle führt nach der Korndestukturierung jedoch zu hohen molekularen Wechselwirklungen, in deren Folge schlechte mechanische Eigenschaften und eine schwere Extrudierbarkeit entstehen (2). So hat bei einem Wassergehalt von ca. 14 % reine thermoplastische Stärke bspw. eine Glasübergangstemperatur von 80 °C und ist damit bei Raumtemperatur sehr spröde (2). Daher werden zur besseren Verarbeitbarkeit bereits während der Herstellung Wasser, verschiedene Verarbeitungshilfsmittel sowie Weichmacher, wie z. B. Hydroxycarbonsäuren, Glycerin oder Polyole, zugegeben (2), (96). Damit kann die Glasübergangstemperatur verringert und der Werkstoff zäher gemacht werden (2). Aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit und hohen Sprödigkeit bei Zimmertemperatur beschränkt sich der Einsatz von rein thermoplastischer Stärke allerdings auf Nischenanwendungen (61), (2). Jedoch eignen sie sich sehr gut als Blendpartner in Kunststoffmischungen, in denen als zweiter Grundbestandteil häufig wasserabweisende, biologisch abbaubare Polymere wie bspw. Polycaprolacton zugesetzt werden (2).

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Werkstoff handelt es sich um einen weichmacherfreien thermoplastischen Werkstoff auf Kartoffelstärkebasis mit einem lt. Herstellerangabe sehr geringen Anteil an Copolyester der Fa. Biotec mit der Bezeichnung Bioplast GF 106/02. Korrekterweise müsste aufgrund der Copolyester-Beimischung der verwendete Werkstoff als Blend bezeichnet werden, aufgrund der geringen Menge jedoch ist dieser Anteil laut Herstellerangabe als Additivbeigabe zu betrachten. Das untersuchte Material wurde speziell zur Folienherstellung entwickelt und ist zudem vollständig biologisch abbaubar. Aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten, wurden anhand die-

ses Materials alle Entsorgungsoptionen untersucht. Die genauen technischen Eigenschaften des Materials sind der Tabelle 2-8 und dem Datenblatt im Anhang zu entnehmen.

Bezeichnung		**Bioplast GF 106/02**
Hersteller		Fa. Biotec
Nomenklatur		thermoplastische Stärke (TPS)
MFI $\left[\frac{cm^3}{10\,min}\right]$		3,85 (190 °C/5 kg)
Dichte bei 23 °C $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$		1,25
Schmelztemperatur [°C]		185
Anwendung		Folienextrusion
Untersuchungen	Recycling	x
	Biogas	x
	Verbrennung	x

Tabelle 2-8: Untersuchte thermoplastische Stärke der Fa. Biotec GmbH & Co. KG - Quelle: Biotec 2012

2.1.2.4.2 Celluloseregenerat

Für die Herstellung von Regeneraten wird der Ausgangsstoff Cellulose hauptsächlich chemisch gelöst und in eine neue Form, wie bspw. Folien (Cellophan, …) oder Fasern (Viskose, Kunstseide, …) gebracht (2). Wesentliche Unterschiede entstehen dabei durch die im Rahmen der Herstellung verwendeten Lösemittel und die entsprechende Prozessführung (2).

Biopolymerfolien auf Basis von Celluloseregenerate sind seit langem bekannt, jedoch herrscht aufgrund von innovativen Weiterentwicklungen (bspw. durch Beschichtungen) und „dem Hintergrund der veränderten gesetzlichen und ökologischen Rahmenbedingungen“ (2) in der jüngeren Vergangenheit eine gesteigerte Nachfrage (2). Allerdings handelt es sich bei diesen Werkstoffen um keine klassischen, thermoplastischen Biopolymere, so dass sie meist gesondert betrachtet werden (2). Zudem ist die Herstellung sehr energieintensiv und u. U. umweltbelastend, so dass das Material nicht unumstritten ist. So wird für die Herstellung von bspw. Zellglas (Cellulosehydrat bzw. Cellophan) Cellulose in Natronlauge gelöst, wobei die sog. Alkalicellulose entsteht. Diese wird abgepresst und mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff zu Cellulosexanthogenat umgesetzt und durch Schlitzdüsen in ein saures Medium gepresst. Die so entstandenen Zellglasfolien werden anschließend durch Waschbäder mit niedrigen pH-Wert geleitet und getrocknet (2).

Bezeichnung		NatureFlex 30NE (Folie)
Hersteller		Fa. Innovia Films Ltd.
Nomenklatur		Celluloseregenerat mit beidseitiger Siegelschicht
Dicke [μm]		30
Zugfestigkeit $\left[\frac{MN}{m^2}\right]$		125 (MD) / 70 (CD)
Elastizitätsmodul $\left[\frac{MN}{m^2}\right]$		> 3.000 (MD) / >1.500 (CD)
Schmelztemperatur [°C]		k. A. liegt ausschließlich als Folie vor
Anwendung		Folie
Untersuchungen	Biogas	x

Tabelle 2-9: Untersuchtes Celluloseregenerat der Fa. Innovia Films Ltd. - Quelle: Innovia 2012

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Celluloseregeneratfolie der Fa. Innovia Films Ltd. mit der Bezeichnung NatureFlex 30NE untersucht. Da dieses Material ausschließlich als Folie vorliegt und hauptsächlich in Verpackungen Anwendung findet (kaum Tragetaschenanwendungen), wurden ausschließlich Untersuchungen zur anaeroben Verstoffwechslung vorgenommen. Bei NatureFlex 30NE handelt es sich um eine beidseitig mit einer Heißsiegelschicht beschichteten Celluloseregeneratfolie für Verpackungsanwendungen in der Stärke von 30 µm. Dementsprechend sind im Datenblatt (Anhang – Theorie) und der aufgeführten Tabelle ausschließlich Folienkennwerte aufgeführt. Sie eignen sich nicht für einen Vergleich mit den als Granulat vorliegenden Werkstoffen.

2.1.2.4.3 Cellulosederivat (Celluloseester)

Cellulosederivate werden in die beiden Gruppen der Celluloseether und der Celluloseester unterteilt. Dabei erfolgt die Gewinnung der verschiedenen Celluloseether meist durch Veretherung mit Alkoholen (2). Allerdings werden sie hauptsächlich als Additiv eingesetzt (2) und finden daher in den vorliegenden Untersuchungen keine Anwendung. Celluloseester hingegen sind meistens thermoplastische Formmassen, die durch eine Veresterungsreaktion hergestellt werden. Dabei können drei Hydroxylgruppen je Glucosemonomer umgewandelt werden (Abbildung 2–11) (2).

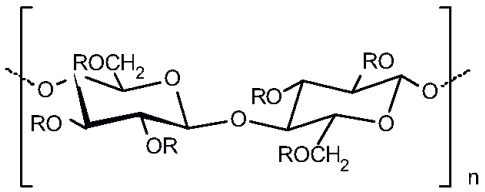


Abbildung 2–11: Allgemeine Struktur von Celluloseestern - Quelle: **(2)**

Ältestes Beispiel ist das unter Einsatz von Salpetersäure hergestellte Cellulosenitrat, welches es hauptsächlich unter dem Namen Celluloid zu Bekanntheit brachte (2).

Theoretisch können aus Cellulose unbegrenzt viele Ester gebildet werden, in der Realität jedoch setzt die komplexe Molekülstruktur Grenzen. Um die Veresterungsreaktion starten zu können erfolgt meist ein Einsatz von Säureanhydriden (66), (2). Dabei werden in den meisten Fällen Essigsäure-, Buttersäure- und Propionsäureanhydrid in Verbindung mit Katalysatoren (bspw. Schwefelsäure) eingesetzt (2), (66). Die daraus entstehenden Ester und damit am Markt meistverwendeten Cellulosederivate sind Celluloseacetat (CA; R = CH_3), Cellulosebutyrat (CB; R = C_3H_7) und Cellulosepropionat (CP; R = C_2H_5).

Die Eigenschaften dieser Werkstoffe, wie bspw. die Löslichkeit und Verträglichkeit mit bspw. Weichmachern, werden dabei vornehmlich durch den Veresterungsgrad beeinflusst (2). Neben der Menge und der Art des Weichmachers (3 - 35 Gew.-%) bestimmen des Weiteren der Säurerest und Substitutionsgrad sowie die Verteilung der Estergruppen (Taktizität) und der Polymerisationsgrad das Eigenschaftsprofil dieser Werkstoffe (2). Dabei erhöht sich mit zunehmendem Substitutionsgrad die thermoplastische Verarbeitbarkeit (zunehmende innere Weichmachung), während allerdings gleichzeitig die biologische Abbaubarkeit des Materials sinkt (zunehmende Abweichung von der Cellulosegrundstruktur) (2).

Bezeichnung		**Biocellat 6V-30-S Natur T1807**
Hersteller		Fa. Mazzucchelli 1849 S.p.A.
Nomenklatur		Celluloseacetat
MFI $\left[\frac{cm^3}{10\,min}\right]$		13,9 (200 °C/5 kg)
Dichte bei 23 °C $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$		1,27
Zug-E-Modul [MPa]		1500
Schmelztemperatur [°C]		k. A.
Anwendung		Spritzguss, Blasformen
Untersuchungen	Biogas	x
	Verbrennung	x

Tabelle 2-10: Untersuchtes Cellulosederivat der Fa. Mazzucchelli 1849 S.p.A. - Quelle: Mazzucchelli 2012 (siehe Anhang – Theorie)

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Material handelt es sich um ein biologisch abbaubares Celluloseacetat der Fa. Mazzucchelli 1849 S.p.A. mit der Bezeichnung Biocellat 6V-30-S Natur T1807. Hier-

bei handelt es sich um ein Celluloseacetat mit einem niedrigen Substitutionsgrad von unter 2 (2). Da dieses Material derzeit in Deutschland hauptsächlich als bspw. Grablicht angewandt wird und somit im Restmüll zu finden ist, soll hier ausschließlich auf die (in)direkten Verbrennungseigenschaften eingegangen werden. Da von diesem Material zudem kein offizielles technisches Datenblatt des Herstellers vorliegt, wird an dieser Stelle auf die Werte der Biopolymerdatenbank zurückgegriffen (www.materialdatacenter.com). Dieses Datenblatt ist dem Anhang zu entnehmen, die wichtigsten Kennwerte sind in Tabelle 2-10 zusammengefasst.

2.1.2.5 Biopolymerblends auf Basis petrochemischer und/oder nachwachsender Rohstoffe

Wie bereits in Kapitel 1.2.4 näher beschrieben, bezeichnet man als Blend eine Mischung verschiedener Werkstoffe. Daher sollen in diesem Kapitel ausschließlich die tatsächlich untersuchten Werkstoffe dargestellt werden. Die genauen technischen Eigenschaften der jeweiligen Materialien sind sowohl den Tabellen (Tabelle 2-11 und Tabelle 2-12) als auch den technischen Datenblättern der einzelnen Werkstoffe im Anhang zu entnehmen.

Die wichtigste Gruppe der Blends bilden diejenigen auf Basis modifizierter, nachwachsender Rohstoffe, wie thermoplastischer Stärke bzw. Cellulose. Durch die Zugabe weiterer Biopolymere wie bspw. Polyester verbinden sich die Komponenten im Extruder zu einem wasserfesten Kunststoff, dessen Eigenschaften durch das Verhältnis der Komponenten zueinander eingestellt werden kann (2).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Celluloseblend der Fa. FKuR Kunststoff GmbH mit der Bezeichnung Biograde C 7500 eingesetzt. Bei diesem Material handelt es sich um ein Blend auf Basis von Celluloseester (Celluloseacetat) und Copolyester für Spritzgussanwendungen oder Folienextrusion. Dieses Material ist biologisch abbaubar, jedoch nicht als kompostierbar zertifiziert. Trotzdem soll für dieses Material eine Untersuchung der (in)direkten Verbrennung durchgeführt werden. Da Stärkeblends am meisten unter den Blends auf Basis modifizierter, nachwachsender Rohstoffe vertreten sind, werden von diesen Werkstoffen vier unterschiedliche Produkte näher untersucht. Generell liegt der Stärkeanteil dieser Werkstoffe bei maximal 70 Gew.-%; in den meisten Fällen ist er jedoch deutlich geringer (2). Dabei wird die spröde, hygroskopische Stärke vorwiegend mit duktileren, hydrophoben Biopolymeren geblendet (2). Letztgenannte übernehmen dabei die eigenschaftsbestimmende, kontinuierliche Phase, während die Stärke in diskontinuierlicher Form vorliegt (2) (vgl. auch Abbildung 1–11 a)).

In dieser Arbeit wird zum einen ein weiteres Polymer der Fa. Biotec untersucht. Bei diesem Material handelt es sich um ein Stärkeblend auf Basis von PLA und Kartoffelstärke welches sowohl extrusionstechnisch (Folienextrusion) als auch spritzgießtechnisch verarbeitet werden kann (2). Es soll aus-

schließlich im Hinblick auf eine potentielle anaerobe Verstoffwechslung untersucht werden. Des Weiteren wurde bezogen auf diese Entsorgungsmöglichkeit ein Material der Fa. Cereplast mit der Bezeichnung Hybrid 101 untersucht. Bei diesem Material handelt es sich um ein Blend aus Polypropylen und Stärke für spritzgusstechnische Anwendungen. Darüber hinaus wurden zudem als weitere Stärkeblends auch zwei Typen des weltweit größten Herstellers für Stärkeblends (2), der italienischen Fa. Novamont, einer Untersuchung aller Entsorgungsoptionen unterzogen. Dabei wurde sowohl ein typischer Folien- (Mater-Bi NF01U) als auch ein Spritzgusstyp (Mater-Bi YI01G) ausgewählt. Die wichtigsten Kennwerte dieser Werkstoffe sind in Tabelle 2-11 zusammengefasst.

Bezeichnung		**Biograde C 7500**	**Bioplast GS 2189**	**Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)**	**Mater-Bi NF01U**	**Mater-Bi YI01G**
Hersteller		Fa. FKuR Kunststoff GmbH	Fa. Biotec	Fa. Cereplast Inc.	Fa. Novamont S.p.A.	Fa. Novamont S.p.A.
Nomenklatur		Cellulose-blend Basis: Cellulo-seester	Stärkeblend Basis: PLA + Kartoffelstär-ke	Stärkeblend Basis: PP + Stärke	Stärkeblend Basis: Mais- od. Kartoffel-stärke	Stärkeblend Basis: Mais- od. Kartoffel-stärke
Dichte bei 23 °C $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$		1,31	1,2 - 1,4	0,92	1,29	1,38
MFI $\left[\frac{cm^3}{10\,min}\right]$		17 - 21 (230 °C/5 kg)	20 - 40 (190 °C/2,16 kg)	6 (190 °C/2,16 kg)	5,73 (190 °C/2,16 kg)	2,86 (190 °C/5 kg)
Zug-E-Modul [MPa]		3000	k. A.	965	147	1240
Schmelztemperatur [°C]		> 180	170 Verarbei-tungstemp.	k. A.	185 Verarbei-tungstemp.	220 Verarbei-tungstemp.
Anwendung		Spritzguss, Folien-extrusion	Spritzguss, Folien-extrusion	Spritzguss	Folien-extrusion	Spritzguss
Untersuchungen	R					x
	B	x	x	x	x	
	V	x			x	

R = Recycling, B = Biogas, V = Verbrennung

Tabelle 2-11: Untersuchte Blends auf Basis modifizierter, nachwachsender Rohstoffe unterschiedlicher Hersteller - Quelle: FKuR, Biotec, Cereplast, Novamont 2012 (siehe Anhang – Theorie)

Weitere wichtige Blendgruppen, die in dieser Arbeit näher betrachtet werden sollen, sind zudem Werkstoffe auf Basis von PLA und Copolyester. Generell eignet sich das PLA aufgrund der grundsätzlich guten Mischbarkeit mit anderen Polyestern als Blendkomponente (2). Allerdings liegt in den meisten Fällen der PLA-Anteil etwas unter dem der weiteren Polyesterkomponente. Durch die unter-

schiedlichen Blendpartnermöglichkeiten und den variablen Charakter des PLA selbst sind die Eigenschaften dieser Werkstoffe zum Teil sehr verschieden. Prinzipiell entstehen jedoch Folienwerkstoffe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche PLA-Blends untersucht. Dabei wurden von der Fa. BASF zwei Werkstoffe der Oberbezeichnung Ecovio ausgewählt, die als Blendkomponente zum PLA das Copolyester PBAT aus eigener Herstellung mit dem Handelsnamen Ecoflex beinhalten (vgl. auch Kapitel 2.1.2.2.2). Dabei wurde hier sowohl ein typischer Folien- (Ecovio C2224) als auch ein für den Spritzguss einsetzbarer Typ (Ecovio C2203) ausgewählt und entsprechend Untersuchungen zu allen Entsorgungsmöglichkeiten unterzogen. Des Weiteren wurde ein PLA-Blend der Fa. FKuR mit der Bezeichnung Bio-Flex F 1130 ausgewählt. Auch dieses Polymer ist ein PLA-Blend mit einem Copolyester als Blendkomponente, das hauptsächlich zur Folienherstellung genutzt wird. Daher erfolgt hier nur eine Untersuchung der (in)direkten Verbrennungseigenschaften. Auf diese Eigenschaften wurde weiterhin ein Biopolyesterblend untersucht. Dieses basiert auf einem Copolyester und PLA und enthält als weitere Komponente thermoplastischer Stärke. Dieses Material der Fa. Cereplast mit der Bezeichnung Compostable 6001 wird sowohl für Extrusions- als auch Thermoformprodukte eingesetzt. Auch hier sind die wichtigsten Kennwerte in Tabelle 2-12 zusammengefasst.

Bezeichnung		**Ecovio C2203**	**Ecovio C2224**	**Bio-Flex F 1130**	**Compostable 6001**
Hersteller		Fa. BASF SE	Fa. BASF SE	Fa. FKuR Kunststoff GmbH	Fa. Cereplast Inc.
Nomenklatur		PLA-Blend Basis: PLA + PBAT	PLA-Blend Basis: PLA + PBAT	PLA-Blend Basis: PLA + Copolyester	PLA- Blend Basis: Copolyester + PLA und Stärke
Dichte bei 23 °C $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$		1,24 - 1,26	1,24 - 1,26	1,4	1,43
MFI $\left[\frac{cm^3}{10\,min}\right]$ (190 °C/2,16 kg)		< 2	< 2,5	2 - 4	3,5
Zug-E-Modul [MPa]		Folienwerte: 840/280	Folienwerte: 750/520	390	5170
Schmelztemperatur [°C]		110 - 120 140 - 155	110 - 120 140 - 155	> 155	k. A.
Anwendung		Folienextrusion, Spritzguss	Folienextrusion	Folienextrusion	Extrusion, Thermoformen
Untersuchungen	R	x			
	B		x	x	x
	V		x	x	x

R = Recycling, B = Biogas, V = Verbrennung

Tabelle 2-12: Untersuchte Blends auf Basis von PLA und Biopolyester unterschiedlicher Hersteller - Quelle: BASF, FKuR, Cereplast 2012 (siehe Anhang – Theorie)

2.2 Chemische Analyse von Biopolymeren

2.2.1 Elementaranalyse

Bei vielen Biopolymeren und deren Blends sind weder die genaue Zusammensetzung noch deren Summenformel bekannt. Die Kenntnis darüber ist jedoch Voraussetzung zum Verständnis und zur Bewertung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und deren Ergebnisse. So können beispielsweise mit den ermittelten prozentualen Gewichtsanteilen der für die meisten Biopolymere relevanten Elemente die theoretisch zu erwartenden Werte für die Umwandlung zu Biogas bzw. für die direkte Verbrennung berechnet und mit den tatsächlich ermittelten verglichen werden. Im Rahmen einer chemischen Elementaranalyse erfolgt daher zunächst die Massenanteilbestimmung der Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), Stickstoff (N) und Schwefel (S).

Die Elementaranalyse ist eine chemisch analytische Methode zur Feststellung der in festen, flüssigen oder auch gasförmigen Verbindungen enthaltenen, oben genannten Elemente (97), (98). In der vorliegenden Arbeit wurde dabei eine so genannte quantitative CHNOS-Analyse nach DIN 51 732 vorgenommen, die neben einer reinen Bestimmung der Elemente auch eine Einordnung des Massenanteils vornimmt (98). Bei einer reinen Biopolymerprobe ohne die Beimischung von Additiven, die noch weitere Elemente enthalten können, kann so bei bekannter Molekülmasse aus dem prozentualen Gehalt der Elemente die Verhältnisformel (ausschließlich Angabe des Atomzahlverhältnisses in Molekülen) und damit die Molekül- bzw. Summenformel bestimmt werden (99).

Dabei erfolgt die Analyse nach den Grundsätzen der katalytischen Rohrverbrennung nach Liebig (1803 –1873) hat (98), (100). Dazu wird die homogenisierte Probe abgewogen, in einem Zinntiegel verschlossen und in einer geschlossenen Apparatur unter Temperaturen von bis zu 1.200 °C oxidiert. Dabei befindet sich im Verbrennungsrohr ein Katalysator, um unerwünschte Verbrennungsprodukte zu vermeiden. Bei dieser Art der Verbrennung entstehen aus den Elementen C, H, N und S neben molekularem Stickstoff (N_2) die Oxidationsprodukte Wasser (H_2O), Kohlenstoffdioxid (CO_2), sowie Stick- (NO_x) und Schwefeloxide (SO_x), wobei mit Hilfe eines Kupferkontaktes die letztgenannten zu N_2 und Schwefeldioxid reduziert werden. Die verbleibenden Komponenten werden anschließend nacheinander durch beheizbare Adsorptionssäulen getrennt und einzeln, in festgelegter Reihenfolge einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zugeführt. Dieser besteht aus zwei Messzellen, die mit konstanter Geschwindigkeit vom reinem Trägergas bzw. dem Messgasstrom durchströmt werden. Dabei unterliegen diese Zellen bei Durchströmung mit dem reinen Trägergas einer elektrischen Ausgangsspannung, die durch den Messgasstrom verändert wird. Von dem zeitlichen Verlauf dieser Änderung kann

anschließend direkt auf das Maß des Elementanteils geschlossen und aus diesem, zusammen mit der genauen Einwaage, der prozentuale Elementgehalt berechnet werden (98), (97), (101).

Der Sauerstoffgehalt wird in den meisten Fällen nicht direkt bestimmt. Bei der Untersuchung von Verbindungen ohne weitere Heteroatome neben Stickstoff und Schwefel wird auf den Sauerstoffgehalt durch Berechnung geschlossen. Dabei wird dieser aus der Differenz zwischen der Summe der Gehalte der anderen analysierten Atome (C, H, N, S) und 100 % gebildet (102). Werden Verbindungen mit weiteren Heteroatomen untersucht, erfolgt die Ermittlung des Sauerstoffgehaltes unter Zuhilfenahme eines Zusatzgerätes in einer eigenständigen Messung. Dabei wird die zu untersuchte Probe bei einer Temperatur von 1.150 °C pyrolysiert und mit Hilfe eines Kohlekontaktes zu Kohlenstoffmonoxid (CO) umgesetzt. Dieses wird anschließend dem im Grundgerät eingebauten Wärmeleitfähigkeitsdetektors zugeführt und mit der oben beschriebenen Methode quantifiziert (101).

Anhand der ermittelten prozentualen Verhältnisse der analysierten Atome und der rechnerischen Bestimmung des Sauerstoffes lässt sich anhand der molekularen Masse der Elemente die Verhältnisformel berechnen. Diese Berechnung soll anhand des Beispiels einer bekannten Biopolymerprobe erläutert werden.

Die Elementaranalyse ergab ausschließlich ein Ergebnis für Kohlenstoff (49,9 %) und Wasserstoff (5,4 %). Die Differenz dieser Messungen zu 100 % ergibt den Wert für Sauerstoff (44,7 %). Teilt man diese prozentualen Gehalte (in diesem Falle = % = $\left[\frac{g_{Element}}{g_{Biopolymer}}\right]$) durch die molekulare Masse der jeweiligen Elemente $\left[\frac{g_{Element}}{mol_{Element}}\right]$ erhält man ein Zwischenergebnis $\left[\frac{mol_{Element}}{g_{Biopolymer}}\right]$, das durch den niedrigsten, errechneten Wert geteilt wird (hier Sauerstoff mit 2,8 $\left[\frac{mol_O}{g_{Biopolymer}}\right]$). Die Ergebnisse stellen bereits die so genannte Verhältnisformel des untersuchten Kunststoffes dar. Um jedoch eine sinnvolle Summenformel zu erhalten, sollten diese Ergebnisse auf ganze Zahlen gerundet werden.

Element / Rechenoperation	C	H	N	S	Rest (= O)
gemessener Gehalt $[\%_{Biopolymer}]$	49,9	5,4	0	0	44,7
molekulare Masse $\left[\frac{g}{mol}\right]$	12,01	1,01	14,01	32,07	15,99
Gehalt : Masse $\left[\frac{mol_{Element}}{g_{Biopolymer}}\right]$	4,16	5,35	0	0	2,8
: 2,8 $\left[\frac{mol_{Element}}{mol_O}\right]$	~ 1,5	~ 2	0	0	1
· 2 [-]	3	4	0	0	2

Tabelle 2-13: Beispielberechnung zur Summenformelfindung nach der Elementaranalyse - Quelle: **(102)**

Das Ergebnis der Untersuchung lautet somit $C_3H_4O_2$ und stellt die Summenformel von PLA dar (Abbildung 2–12).

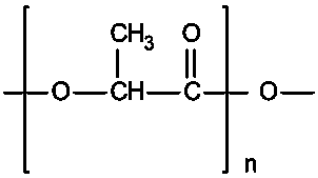


Abbildung 2–12: Allgemeine Struktur von Polylactid - Quelle: **(2)**

Da die Messung mit einer Biopolymerprobe bekannter Strukturformel erfolgte, gilt diese als Verifizierung der Methode. Das Beispiel beweist, dass diese Analysemethode auch für die Untersuchung unbekannter Biopolymere oder Blends nutzbar ist. Dabei ist die Summen- bzw. die Verhältnisformel zwingend für das Verständnis und der Bewertung der Untersuchungsergebnisse zur anaeroben Verstoffwechslung und direkten Verbrennung dieser Werkstoffe erforderlich. Nur mit Kenntnis über diese elementare Zusammensetzung können theoretische Berechnung ermittelt und die tatsächliche CO_2-Neutralität festgestellt werden. Eine Tabelle mit den bekannten und ermittelten Summen- bzw. Verhältnisformeln der relevanten Werkstoffe sind dem Anhang A.2 zu entnehmen.

2.2.2 Radiokarbonmethode

Um neben der genauen elementaren Zusammensetzung auch eine Aussage über den biobasierten Werkstoffgehalt und damit verbunden der CO_2-Neutralität zu erhalten, erfolgt zudem eine Untersuchung des ^{14}C-Gehaltes mittels Radiokarbonmethode.

2.2.2.1 Grundlagen

Kohlenstoff existiert in der Natur in Form der drei Isotope ^{12}C, ^{13}C und ^{14}C, die in unterschiedlichen Anteilen in der Atmosphäre vorliegen. Dabei kommt ein ^{14}C-Atom statistisch gesehen nur auf ca. eine Billion ^{12}C-Teilchen, bildet jedoch die Basis der Radiokarbonanalyse (103).

Isotop	**^{12}C**	**^{13}C**	**^{14}C**
Anteil [%]	98,9	1,1	10-12

Tabelle 2-14: Vorkommen der Kohlenstoffisotope - Quelle: **(103)**

^{14}C entsteht in der oberen Atmosphäre. Dabei trifft kosmische Strahlung auf die Atome der Atmosphäre und setzt durch eine Absplitterungsreaktion (Spallation) Neutronen frei. Im weiteren Verlauf können solche Neutronen mit Stickstoff (^{14}N) reagieren und zu einer Kernreaktion führen. Dabei

spaltet sich ein Proton ab, so dass ein ^{14}C-Atom gebildet wird. Nach der Entstehung verbindet sich dieses Atom, wie auch die anderen Isotope des Kohlenstoffs, mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlenstoffdioxid. Dieses wird in der Atmosphäre verteilt und findet über die Photosynthese einen Eintrag in die Biosphäre (103).

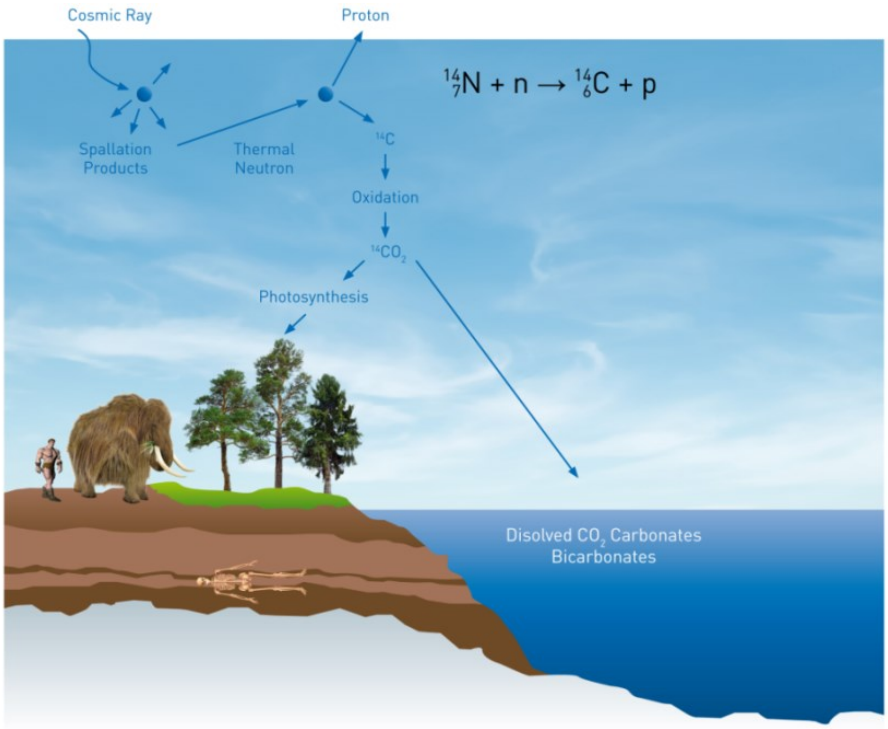


Abbildung 2–13: Graphische Darstellung der Produktion, der Verteilung und des Zerfalles von natürlichem ^{14}C, modifiziert - Quelle: **(104)**, **(105)**

^{14}C ist im Gegensatz zu ^{12}C und ^{13}C sehr instabil und einem radioaktiven Zerfall unterworfen, bei dem eine leichte Beta-Strahlung entsteht. Die Halbwertzeit liegt dabei bei ca. 5568 Jahren (± 30) (106). Dieser Umstand begründet den Namen „Radiokarbondatierung“ für diverse Untersuchungen, die an dieser Tatsache anknüpfen (103).

Durch den ständigen Austausch des Kohlenstoffes aus Atmosphäre und Biosphäre kann von einem gleichen Verteilungsverhalten der drei Isotope ausgegangen werden. Dies bedeutet, dass auch in den für Biopolymere verwendeten nachwachsenden Rohstoffen biogener Quellen der maximal mögliche Gehalt an ^{14}C vorzufinden ist. Dieser Gehalt nimmt erst dann ab, wenn ein Austausch des Kohlenstoffes aufgrund des Abbruches der biologischen Tätigkeit und somit der Stoffwechselvorgänge nicht mehr erfolgen kann und der Organismus abstirbt. Das ständig mit der oben genannten Halbwertzeit zerfallende ^{14}C wird dadurch nicht mehr durch in der Atmosphäre gebildetes ersetzt. So ergibt sich eine Veränderung des natürlichen Verhältnisses von ^{12}C zu ^{14}C (103), (107). Dabei gilt das Zerfallsgesetz in der üblichen Form (108):

$$N_{(t)} = N_{(0)} \cdot e^{-\lambda t}$$ **Formel 2-1**

mit: $N_{(t)}$ = Anzahl der Atomkerne zum Zeitpunkt t
N_0 = Anzahl der Atomkerne zum Zeitpunkt 0
λ = Zerfallskonstante $\left[\frac{1}{a}\right]$
e = eulersche Zahl

Daraus folgt für den Zerfall des ^{14}C-Atoms:

$$\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_t = \left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{Atmosphäre} \cdot e^{-\lambda t}$$

mit: $\lambda = 1{,}21 \cdot 10^{-4} \left[\frac{1}{a}\right]$

aus $T_{\frac{1}{2}} = \frac{ln2}{\lambda}$ $\quad | \lambda | : T_{\frac{1}{2}}$

$\rightarrow \lambda = \frac{ln2}{T_{\frac{1}{2}}}$

mit $\boldsymbol{T_{\frac{1}{2}} = 5568 = Halbwertzeit\ ^{14}C}$ **(108)**

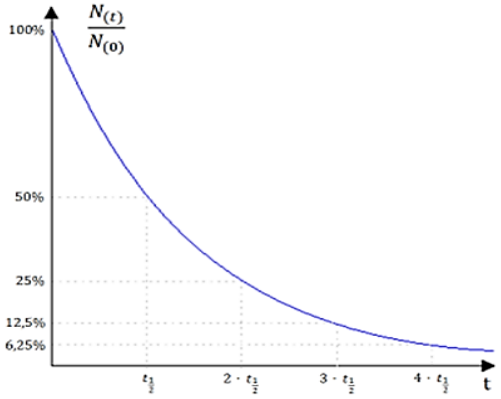


Abbildung 2–14: Radioaktiver Zerfall, modifiziert - Quelle: **(109)**

Das bedeutet, dass in fossilen Rohstoffen wie Kohle, Erdöl oder Erdgas aufgrund langer Lagerung kein ^{14}C mehr enthalten ist. Somit lässt bereits die Veränderung des natürlichen Verhältnisses Rückschlüsse auf das Alter oder den Gehalt an biogenen Rohstoffen einer Materie zu.

2.2.2.2 Schwachstellen der Methode und Einflussfaktoren auf die Ergebnisse

2.2.2.2.1 Schwachstellen

Auch wenn die Radiokarbondatierung ihre Ursprünge in der archäologischen Altersbestimmung und damit der Datierung von organischen Gegenständen hat, findet sie mittlerweile ihre Anwendung in ganz unterschiedlichen Branchen. So kann sie zur Unterscheidung von Kunst und Kunstfälschungen herangezogen, in der Lebensmittelprüfung eingesetzt, um bspw. naturidentische und biobasierte, natürliche Lebensmittelzusätze (bspw. Aromastoffe, Alkohole oder Kohlenstoffdioxid in Perl-und Schaumwein) zu differenzieren, oder auch bei der Untersuchung und Feststellung des einzigartigen Fingerabdruckes von biobasierten Rohmaterialien in industriellen Produkten wie Kosmetika, Kunststoffen oder Schmierstoffen angewandt werden. (104), (107) Auf der Datierung des biogenen Kohlenstoffanteils basiert auch die Bestimmung der biobasierten Werkstoffanteile in Biokunststoffen.

Eine gängige Methode ist hier die ASTM-D6866, die auf den gleichen Konzepten der Radiokarbondatierung ohne die Nutzung der Altersbestimmung beruht und die Anwendung der Messung des „*bi-*

obasierten Gehalts von Stoffen“ beschreibt (110). Die Untersuchung erfolgt dabei parallel mit einer Standardsubstanz. Der ^{14}C-Anteil der unbekannten Biopolymerprobe wird dazu mit dem ^{14}C-Gehalt dieser Standardsubstanz abgeglichen und der Anteil als Prozent mit der Einheit „pmC“ (percent modern Carbon) angegeben.

Weißt die Probe einen deutlich niedrigeren ^{14}C-Gehalt als der Standard auf, besagt dies einen verbrauchten „Vorrat“ an ^{14}C-Molekülen im Gesamtkohlenstoff. 0 pmC ^{14}C-Gehalt ist dabei typisch für eine vollständig fossile Ressource, während 100 pmC ^{14}C auf eine biogene und somit frische Kohlenstoffquelle hinweisen (103), (110), (111). Jedoch hat diese Methode auch Schwachstellen für die Anwendung auf Biopolymere. So erfolgt eine ausschließliche Ermittlung des biogenen Kohlenstoffes ohne andere Elemente wie Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff zu berücksichtigen. So besteht bspw. ein mit Glasfasern gefülltes Biopolymer zu 100 % aus nachwachsenden Rohstoffen, da lediglich der biobasierte Kohlenstoffanteil als Messgröße herangezogen wird. Anorganische Füllstoffe natürlichen Ursprunges hingegen (bspw. Calciumcarbonat) werden den nicht-biobasierten Werkstoffbestandteilen zugeordnet, da Calciumcarbonat kein ^{14}C enthält (2).

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich bei der Bewertung von Blends. So wird bspw. ein Polypropylen-Stärke-Blend, das zu über 56 % aus Stärke besteht, nur ca. 40 % biobasierten Kohlenstoff enthalten. Dies ist durch die unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte der Blend-Partner begründet, so dass meistens nicht automatisch vom biobasierten Kohlenstoffanteil auf den Anteil nachwachsender Rohstoffe im Werkstoff geschlossen werden kann. Anhand von Korrekturfaktoren, die sich aus dem Kohlenstoffanteil der einzelnen Werkstoffe ergeben und anhand der Summenformel einfach kalkuliert werden können, lässt sich jedoch der tatsächliche Anteil biogener Rohstoffe errechnen:

Stärke:

$C_6H_{10}O_5 = 162{,}14\ \frac{g}{mol}$

→ C-Anteil: $\frac{6 \cdot 12}{162} = \frac{36}{81} = 0{,}44$

→ 44 % Kohlenstoff in der Stärke

PP:

$C_3H_6 = 42\ \frac{g}{mol}$

→ C-Anteil: $\frac{3 \cdot 12}{42} = \frac{6}{7} = 0{,}86$

→ 86 % Kohlenstoff im Polymer

Anhand dieser Berechnungen kann festgestellt werden, dass Stärke anhand seiner Summenformel nur 44 % und Polypropylen einen Anteil von 86 % Kohlenstoff enthält.

Mit diesen Faktoren lässt sich, ausgehend vom biobasierten Kohlenstoff (durch die Radiokarbonmethode als Annahme gemessener Wert von 40 %) der Anteil des biobasierten Materials errechnen:

$$0{,}4 = \frac{C_{Bio}}{C_{gesamt}} = \frac{x \cdot 0{,}44}{(x \cdot 0{,}44) + ((1-x) \cdot 0{,}86)}$$

Mit: C_{Bio} = Kohlenstoffanteil biobasierter Werkstoffanteil
C_{Gesamt} = Gesamt-Kohlenstoffanteil des Werkstoffes
x = Stärkeanteil im Werkstoff

0,44 = C_A (C-Anteil der Komponente A (Stärke))
0,86 = C_B (C-Anteil der Komponente B (PP))
0,4 = C_C (biobasierter C-Anteil nach ^{14}C-Messung)

$$\rightarrow C_C = \frac{x \cdot C_A}{(x \cdot C_A) + ((1-x) \cdot C_B)} \qquad | \cdot ((x \cdot C_A) + ((1-x) \cdot C_B))$$

$$C_C \cdot (xC_A + C_B - xC_B) = xC_A$$

$$C_C x C_A + C_C C_B - C_C x C_B = xC_A \qquad | - xC_A \quad | - C_C C_B$$

$$x\,(C_C C_A - C_C C_B - C_A) = -C_C C_B \qquad | \cdot (-1) \quad | : (C_C C_A - C_C C_B - C_A)$$

$$x = \frac{C_C C_B}{C_C C_B + C_A - C_C C_A} \qquad | \text{ einsetzten der realen Werte}$$

$$x = \frac{0{,}4 \cdot 0{,}86}{0{,}4 \cdot 0{,}86 + 0{,}44 - 0{,}4 \cdot 0{,}44} = 0{,}5659$$

Dieser Wert entspricht 56,59 % Stärke und damit Anteil an nachwachsendem Rohstoff im Biopolymer-Blend im Gegensatz zum gemessenen biobasierten Kohlenstoffanteil von 40 %.

Allerdings kann diese Berechnung nur eingesetzt werden, wenn die Blendpartner jeweils vollständig aus fossilen oder biogenen Rohstoffen bestehen. Trifft diese Voraussetzung auf eine der Blendkomponenten nicht zu, sollte hier mindestens der biogene Anteil beider Komponenten bekannt sein.

Mit diesem Werten kann jedoch auch bereits vor einer ^{14}C-Analyse das biogene Potenzial von Biopolymerblends abgewogen werden. Voraussetzung für diese Methode ist jedoch ein Blend, dessen Werkstoffe jeweils vollständig aus fossilen oder biogenen Rohstoffen bestehen. Trifft diese Voraussetzung auf eine der Blendkomponenten nicht zu, muss hier mindestens der biogene Anteil dieser Komponente bekannt und die vorherige Berechnung des absoluten Kohlenstoffanteiles bzw. Korrekturfaktors Grundvoraussetzung sein. (siehe Anhang A.3).

Somit muss für eine Vergleichbarkeit der voll oder anteilig biobasierten Biopolymere dieser Korrekturfaktor bei einer Bewertung der ^{14}C-Messungen immer mit betrachtet werden, um eine echte Ana-

logie der Werte zu gewährleisten. Nur so kann beispielsweise eine Relativierbarkeit der Werte bei der CO_2-Neutralitätsbeurteilung gewährleistet werden.

2.2.2.2.2 Einflüsse

Derzeit ist es möglich bei der Analyse einer aus zu 100 % nachwachsenden Rohstoffen bestehenden Probe einen Wert von über 100 pmC für den biobasierten Kohlenstoff zu messen. Dies liegt an einer für die ^{14}C-Analyse festgelegten Standardsubstanz, die nach einer Oxalsäure geeicht ist und in etwa den ^{14}C-Gehalt der Atmosphäre von 1950 repräsentiert (106). Allein diese Tatsache deutet an, dass das Verhältnis der Isotope untereinander schwankt, so dass die Anwendung von Standardsubstanzen in einigen Bereichen notwendig ist. Die Gründe dieser Schwankungen sind dabei vielfältig.

Als derzeit größter Einfluss gelten in der jüngeren Vergangenheit die oberirdischen Tests und der Einsatz von Thermo-Nuklearwaffen zwischen 1954 und 1963, sowie vergangene und aktuelle atomare Verheerungen (106). Diese und auch besonders die Waffentests führten mit jeder Explosion zu einer Steigerung an radioaktivem Material in der Atmosphäre und bedingen damit einen erhöhten ^{14}C-Gehalt als normal üblich. Den Höhepunkt erreichte das sog. „bomb carbon“ (112) oder auch der „Bombenpeak“ (113) 1963, ein Jahr nach Einstellung der Test, mit einer fast doppelt so großen Menge Radiokarbon in der Atmosphäre als naturgemäß üblich (106), (114), (112), (115). Seit dieser Zeit nähert sich die Streuung innerhalb der Atmosphäre wieder dem ursprünglichem Wert an, zeigt aber immer noch einen Betrag >100 pmC für Pflanzen und Tiere, die seit oder nach 1950 entstehen.

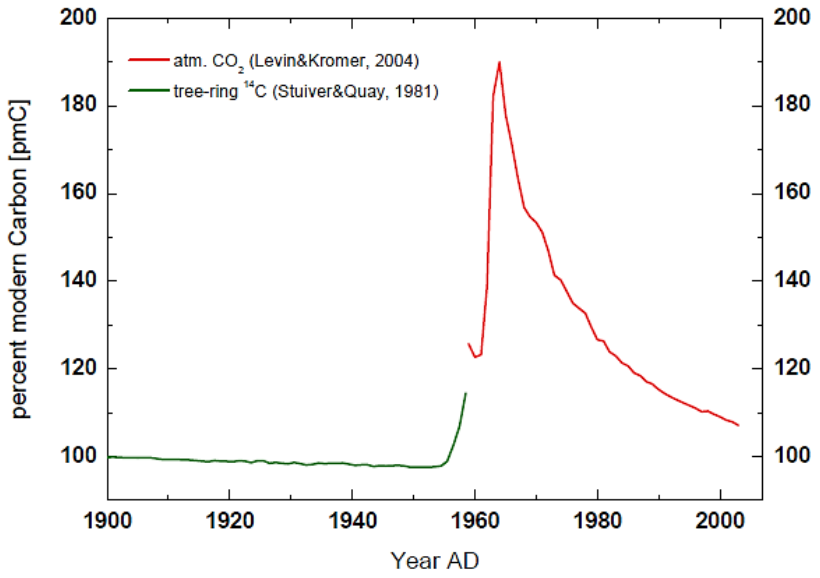


Abbildung 2–15: Anstieg des ^{14}C-Gehaltes in der Atmosphäre durch Kernwaffentest und der heutige Stand - Quelle: **(115)**

Derzeit liegt der Wert bei ca. 105 pmC (112), (115). Somit befinden sich jetzt aufgrund der damaligen Waffentests und derzeitigen atomaren Unglücken immer noch 5 % mehr ^{14}C in der Atmosphäre und damit in der Biomasse, als dies ohne diesen anthropogenen Einfluss der Fall wäre.

Weitere Effekte, wie der Fraktionierungseffekt (unterschiedliche Reaktionszeiten der Isotopen), Suess-Effekt (Einfluss der Industrialisierung/vermehrten Verbrennung von fossilen Rohstoffen auf den ^{14}C-Gehalt in der Atmosphäre), der DeVries-Effekt (Einfluss der Sonnenaktivität/in der Intensität schwankenden kosmischen Strahlung auf die ^{14}C-Produktion) oder auch der Reservoir-Effekt (die zu messende Probe hat nicht die Atmosphäre als Ausgangskohlenstoffkonzentration, sondern eine andere Kohlenstoffquelle) bleiben unberücksichtigt. Diese haben nur einen Einfluss auf die Altersbestimmung von Proben und können deshalb bei der Feststellung des biogenen Kohlenstoffgehaltes vernachlässigt werden.

Jedoch die Schwankungen und auch gerade der derzeit höherliegende pmC-Wert haben einen Einfluss auf die absolute Bewertung von Biopolymeren und deren Blends. Wie schon weiter oben angeführt führt die Kombination von fossilem Kohlenstoff mit biogenem Kohlenstoff in einem Material zu einer Verminderung des pmC-Gehaltes. Wenn jedoch 105 pmC anstelle von 100 pmC für den biogenen Kohlenstoff angenommen werden müssen, muss auch eine Umrechnung auf den absoluten Prozentsatz erfolgen. Dazu muss der derzeitige pmC-Gehalt gleich 100 % gesetzt werden, damit mittels Dreisatz, bei einer Mischung der beiden Rohstoffe, vom pmC-Gehalt auf den tatsächlichen prozentualen Gehalt geschlossen werden kann. Bei einer Vermischung mit 50 % fossilem Kohlenstoff bedeutet dies den absoluten Wert von ca. 52,5 pmC. Berücksichtig man dies, so ist bspw. eine gemessene pmC von 99 gleichzusetzen mit einem biobasierten Anteil von 94,3 %. Dieser Gehalt wird als „durchschnittliches biobasiertes Ergebnis“ (*mean biobased result*) bezeichnet (112).

2.2.2.3 Bestimmungsmethoden nach ASTM-D6866

Vor einer Analyse steht die Probenvorbereitung. Dabei werden die Proben verbunden mit einer Reinigung und potenziellen Beigabe von Verbrennungshilfsstoffen zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Das entstandene CO_2 wird anschließend für die jeweilige Analysenmethode weiter umgewandelt (bspw. in Benzol), für eine massenspektrometrische Untersuchung zu reinem Kohlenstoff reduziert oder direkt der Zählrohrbestimmung zugeführt (114), (107).

Abhängig von Kohlenstoffgehalt und Größe der Probe werden laut Norm zur Bestimmung des Radiocarbongehaltes technisch zwei verschiedene Methoden vorgegeben. So kann der ^{14}C-Gehalt mittels Zählung der zerfallenden ^{14}C-Kerne im Zählrohr (Flüssigkeitsszintillationszähler nach Libby) oder der noch vorhandenen ^{14}C-Kerne (Beschleuniger-Massenspektroskopie (AMS)) bestimmt werden. Wenn auch teurer und aufwendiger, ist die letztgenannte Messung die seit den 80iger Jahren präferierte. Ne-

ben einer höheren Genauigkeit und geringeren Messzeiten können hier auch sehr kleine Proben mit einem sehr geringen Anteil an Kohlenstoff gemessen werden.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden beide Methoden angewendet. Daher wurde zunächst, um die Radiokarbonmethode als geeignete Prüfung zu verifizieren, definierte Blends (bekannte Anteile an vollständig petrochemischen PET sowie vollständig biogen basierten PLA) hergestellt, untersucht und die gemessenen Werte mit den theoretisch ermittelten verglichen. Bei einer Gegenüberstellung der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass die Abweichung zwischen errechneten und ermittelten Werten sehr gering und aufgrund der Messstandardabweichung (± 0,15 pmC) und potentiell aufgetretener Mischungenauigkeiten bei der Blendherstellung nahezu vernachlässigbar ist.

Blend	**Blend-Anteil**		**errechneter biobasierter Kohlenstoffanteil [%]**	**gemessener biobasierter Kohlenstoffanteil [%]**
	PET [%]	PLA [%]		
reines PET	100	0	0	0
reines PLA	0	100	100	100
Blend 1	95	5	4	4,18
Blend 2	90	10	8	8,3

Tabelle 2-15: Übersicht der hergestellten Blends: errechnete und gemessene biobasierte C-Anteile

Zudem wurden die beiden möglichen Methoden miteinander verglichen. Dazu wurde eine Biopolymerprobe (PLA-Blend, Ecovio C2224) mit beiden Methoden untersucht und die Ergebnisse verglichen (Abbildung 2–16).

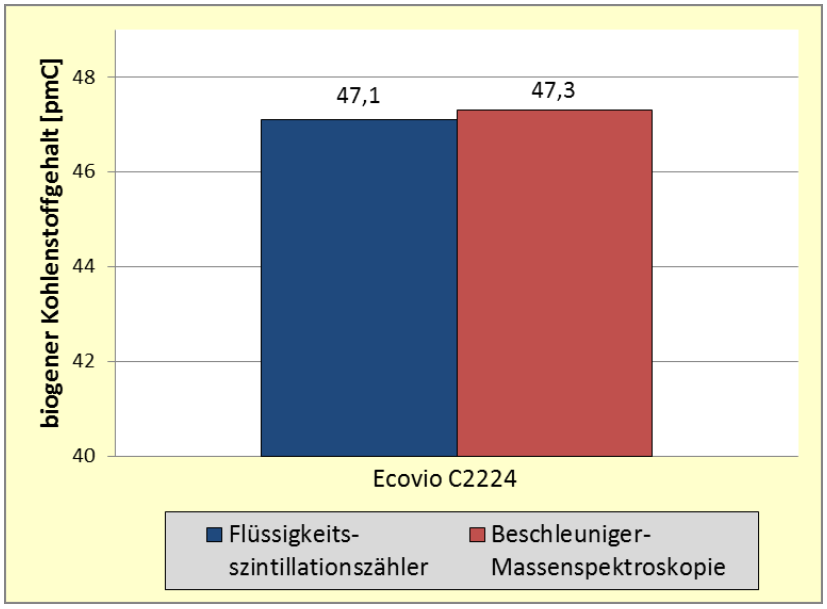


Abbildung 2–16: Vergleich der nach ASTM-D6866 zugelassenen Untersuchungsmethoden

Hier ergab der Vergleich der Ergebnisse eine nur sehr geringe Abweichung zwischen den Untersuchungsmethoden, die durch die Streuung der Resultate (Standardabweichung) noch weiter relativiert werden kann. Die Ergebnisse zeigten, dass eine Untersuchung nach ASTM-D6866 unter Berücksichtigung der bereits oben genannten Schwachstellen auch aus wissenschaftlicher Sicht eine aussagekräftige Methode ist, um den Anteil an nachwachsenden Rohstoffen in Biopolymeren zu bestimmen.

Eine Tabelle mit den ermittelten biobasierten Kohlenstoffgehalten bzw. Werkstoffgehalten sind in Anhang A.3 zu finden.

2.2.3 Anwendung der Ergebnisse aus Elementaranalyse und Radiokarbonmethode

Anhand der Informationen aus Elementaranalyse und Radiokarbonmethode lassen sich für Biopolymere und deren Blends unbekannter Summenformel die theoretisch zu erwartenden Werte für die Umwandlung zu Biogas und die direkte Verbrennung berechnet und mit den tatsächlich ermittelten vergleichen. Zudem können mit der Kenntnis über den biobasierten Kohlenstoffanteil der gesamte biobasierte Werkstoffanteil, sowie die tatsächliche CO_2-Neutralität dieser Werkstoffe bestimmt werden. Daher werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen dieser Berechnungen erläutert.

2.2.3.1 Theoretische Bestimmung des zu erwartenden Biogaspotentials

Mit dem Wissen über die chemische Zusammensetzung des zu vergärenden Materials kann bereits eine erste Abschätzung des Biogaspotentials erfolgen (116). Jedoch beeinflussen verschiedene Faktoren, wie die Konzentration des Substrates, der Nährstoffe, sowie die Temperatur den tatsächlichen anaeroben Abbau des Materials, so dass diese Menge in der Regel unter der errechneten Biogasmenge liegt (116). Die Berechnung des Gaspotentials erfolgt mit Hilfe einer empirisch von Buswell und Mueller ermittelten Gleichung (116), (52):

$$C_nH_aO_b + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right) \cdot H_2O \rightarrow \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right) \cdot CO_2 + \left(\frac{a}{8} + \frac{n}{2} - \frac{b}{4}\right) \cdot CH_4 \qquad \textbf{Formel 2-2}$$

Anhand der in der Elementaranalyse ermittelten Summenformel kann mittels dieser Formel die Biogaszusammensetzung und, unter Zuhilfenahme des molaren Volumens und der Kenntnis über die genaue Einwaage, die zu erwartende Biogasmenge und deren Zusammensetzung berechnet werden. Diese Werte gelten allerdings nur bei einer vollständigen Verstoffwechslung der Werkstoffe und sind somit ein Annäherungs- bzw. Maximalwert.

Zusätzlich lässt sich aus der der obigen Formel der theoretische Methanertrag in Litern im Normzustand berechnen (52):

$$V_{CH_4} = \left(\frac{a}{8} + \frac{n}{2} - \frac{b}{4}\right) \cdot \frac{0{,}082133\ l \cdot hPa}{K\ \cdot mol} \cdot 273{,}14\ K\ \cdot \frac{1}{1013{,}25\ hPa} \qquad [l_N] \qquad \textbf{Formel 2-3}$$

Mit: $\left(\frac{a}{8} + \frac{n}{2} - \frac{b}{4}\right)$ = durch die Formel nach Buswell ermittelte Mol CH_4 je Biogas [mol]

$\frac{0{,}082133\ l \cdot hPa}{K \cdot mol}$ = molares Volumen von CH_4 bei Normzustand

$273{,}14\ K\ \cdot \frac{1}{1013{,}25\ hPa}$ = Normzustand

Eine Tabelle mit den errechneten Biogas- bzw. Methanerträgen der untersuchten Werkstoffe ist im Anhang A.4 zu finden.

2.2.3.2 Theoretische Berechnungen bei der Verbrennung von Biopolymeren

Auch für die theoretische Abwägung bei der Verbrennung von Biopolymeren ist es notwendig Kenntnis über die elementare Zusammensetzung der zu untersuchten Werkstoffe zu haben. So lassen sich mit den Ergebnissen der oben beschriebenen Untersuchung sowohl zu erwartende Verbrennungskennwerte wie den Heizwert als auch die zu erwartenden Verbrennungsprodukte wie CO_2 und Wasser berechnen.

Ein bspw. für die Auslegung von Müllverbrennungsanlagen wichtiger Kennwert ist der sog. Heizwert (H_u). Dieser Brennkennwert beschreibt die maximal nutzbare Wärmemenge, bei der es nicht zu einer Kondensation des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes kommt (117), (118). Hierin unterscheidet sich dieser Wert vom sog. Brennwert (H_o). Dieser wird als freigesetzte Wärmemenge definiert, die verfügbar wird, wenn zusätzlich die Kondensationswärme des bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampfes nutzbar gemacht wird (117). Der Brennwert ist somit größer als der Heizwert.

Die Literatur geht davon aus, dass die Heizwerte unterschiedlicher Materialien derzeit am genausten mit der Näherungsformel nach Boie errechnet werden können (119):

$$H_{u\,(wf)} = 34{,}8\ \cdot\ C + 93{,}9\ \cdot H + 10{,}5\ \cdot S + 6{,}3\ \cdot N - 10{,}8\ \cdot O \qquad \left[\frac{MJ}{kg}\right] \qquad \textbf{Formel 2-4}$$

Demnach berechnet sich der Heizwert aus den Gehalten der Elemente Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H), sowie den weiteren hauptsächlich vertretenen Bestandteilen Schwefel (S), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) (119). Die Formelherleitung zur Berechnung der Heizwerte der untersuchten Werkstoffe ist in Kapitel 2.5.3 zu finden.

Des Weiteren lassen sich mit den ermittelten Summenformeln die zu erwartenden Verbrennungsprodukte einer idealen Verbrennung berechnen (119):

$$C_nH_mO_p + \left(n + \frac{m}{4} - \frac{p}{2}\right) \cdot O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2} \cdot H_2O$$ **Formel 2-5**

Hier kommen auch die Ergebnisse der Radiokarbonmethode zum Tragen, anhand dieser die CO_2-Neutralität der zu verbrennenden Werkstoffe festgestellt werden kann.

2.3 Recycling

Wie im Kapitel 1.2.1 beschrieben wird zwischen einem sortenreinen Recycling von Produktionsabfällen (Pre-Consumer Recycling) und einem Recycling von Verbraucherabfallstoffen (Post-Consumer Recycling) unterschieden. Daher werden auch in den vorliegenden Untersuchungen diese beiden Recyclingmöglichkeiten voneinander getrennt. Abbildung 2–17 zeigt schematisch die Vorgehensweise für diese Untersuchungen (Pre- und Post-Consumer Recycling).

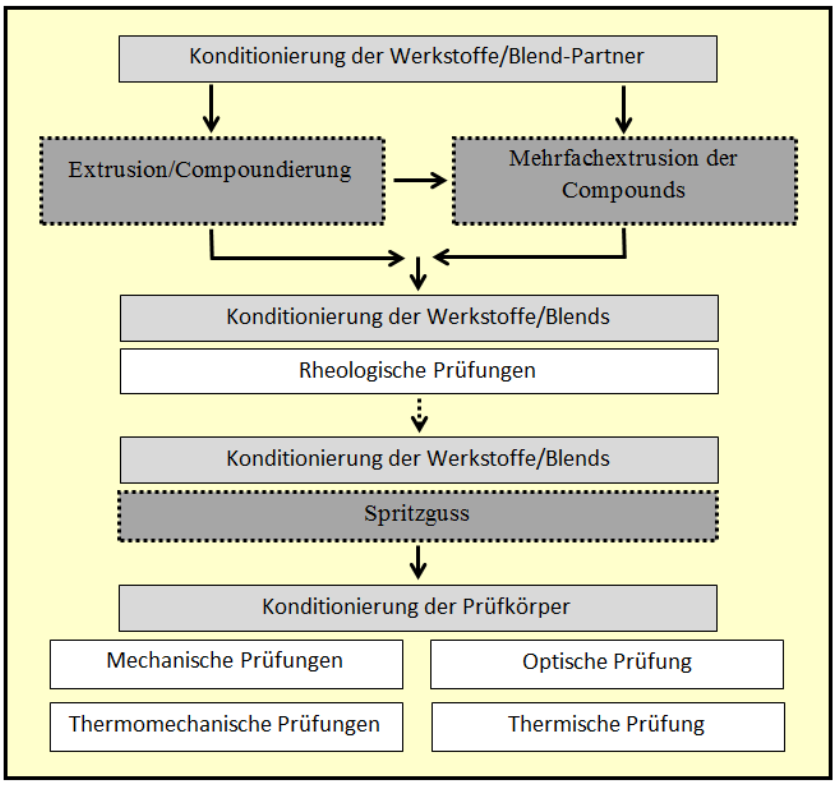


Abbildung 2–17: Darstellung der Untersuchungen zum Recycling von Biopolymeren

In dieser Arbeit soll für das Pre-Consumer Recycling eine Mehrfachextrusion (3fach bzw. für ausgewählte Werkstoffe 10fach) durchgeführt werden, um eine vermehrte thermische und mechanische Belastung durch erneutes Aufschmelzen, wie sie bei einem internen Recyclingkreislauf auftreten können, an den zu untersuchenden Werkstoffe zu simulieren. Da sich bei den Untersuchungen im Rahmen der Arbeit gezeigt hat, dass die rheologischen Eigenschaften deutlich sensibler sind, d. h. dass sich eine mögliche Materialschädigung hier zuerst zeigt, soll erstmals an verschiedenen Biopolymer-

werkstoffen das Abbauverhalten nach einer Mehrfachextrusion zunächst rheologisch und erst im Falle des durch diese Untersuchung nachgewiesenen Abbaus durch weitere Prüfverfahren (bspw. die (thermo-) mechanische Analyse) geprüft werden. Dabei erfolgt keine Vermischung mit Neuware, um ausschließlich den Abbau des jeweiligen Werkstoffes darstellen zu können. Die angewandten Untersuchungsmethoden werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels näher beschrieben.

Für das Post-Consumer Recycling der Verbraucherabfälle ist die gegenwärtig größte Besorgnis der Entsorger die mögliche Kontamination bestehender Recyclingströme (vor allem der Werkstoffe PET, PS, PE und PP) durch die bereits auf dem Verpackungsmarkt befindlichen Biopolymere. Daher soll in dieser Arbeit eine Analyse der anzunehmenden Wege von Biopolymeren im Abfallstrom erfolgen und die potentielle Kontaminationsgefahr der bestehenden Wege konventioneller Kunststoffe abgeschätzt werden. Zudem werden für die Beurteilung der möglichen Verunreinigung der entstehenden petrochemischen Sekundärrohstoffe unterschiedliche Biopolymermengen beigemischt und extrusionstechnisch verarbeitet. Die so entstehenden Blends werden anschließend werkstofflich untersucht, um die Eigenschaftsveränderung der kontaminierten Rezyklate zu charakterisieren.

2.3.1 Materialauswahl

Untersuchungsgegenstand für das Recycling von Biopolymeren sind ausschließlich kommerziell verfügbare Biopolymertypen unterschiedlicher Werkstoffbasis. Für das Pre-Consumer Recycling wurden dabei aus den bedeutenden Biopolymerwerkstoffgruppen einzelne Typen ausgewählt (Abbildung 2–19), deren genaue Bezeichnungen und Angaben zum Hersteller Tabelle 2-16 zu entnehmen sind.

Der Werkstoffauswahl für die Untersuchung des Post-Consumer Recyclings von biogenen Werkstoffen ging eine Analyse der Stoffströme konventioneller Kunststoffabfälle voraus. Hierfür erfolgte die Betrachtung einer typischen Leichtverpackungssortieranlage (Sortieranlage für die anfallenden Abfälle aus den Verpackungsentsorgungssystemen, wie bspw. das Duales System Deutschland), deren Fließbild in Abbildung 2–18 dargestellt ist.

In einer solchen Sortieranlage werden unterschiedliche Stoffgruppen gewonnen, die in ihre Gruppen unterteilt und entweder einer werkstofflichen oder einer stofflichen Verwertung zugeführt werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass in einer moderneren deutschen Abfallbehandlungsanlage in der Regel innerhalb einer mehrstufigen Sortierkaskade vor einer spektroskopischen Sortierung der polymeren Abfallstoffe der oben genannten Kunststoffgruppen mittels NIRS weitere meist mechanische Verfahren, wie die Klassierung anhand von Größe und Gewicht oder die Windsichtung, vorgeschaltet eingesetzt werden.

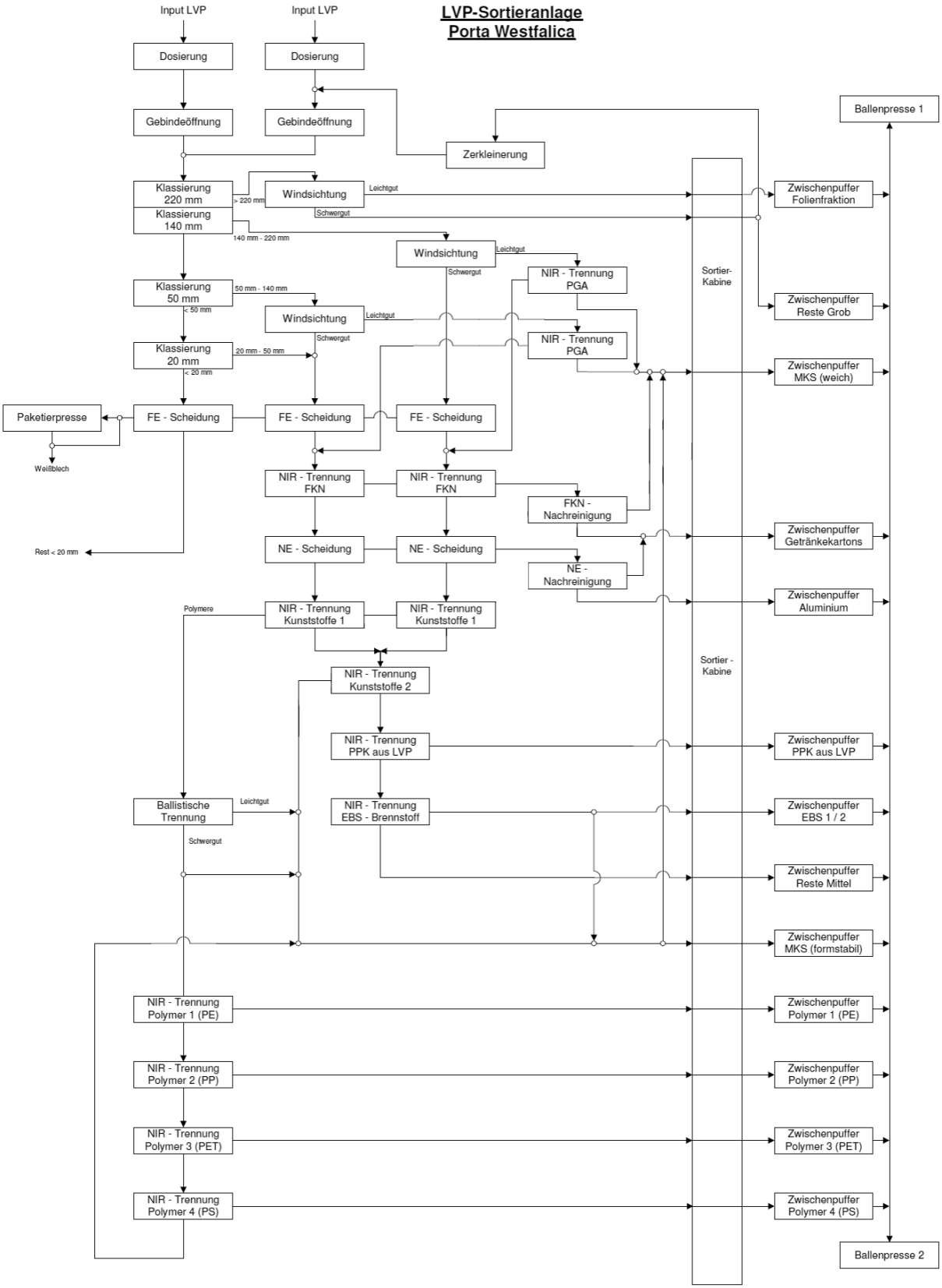


Abbildung 2–18: Beispiel einer Leichtverpackungssortieranlage, Bereitstellung des Fließbildes durch die Fa. Tönsmeier Entsorgung OWL GmbH & Co. KG Porta Westfalica, **vertraulich**

Mit: LVP = Leichtverpackung, PGA = Papier, Getränkekartons und Aluminium, FKN = Flüssig-Kartonverpackungen, FE = Eisenmetalle, NE = Nichteisenmetalle, PPK = Papier, Pappe, Karton, EBS = Ersatzbrennstoff, MKS = Mischkunststoff

So werden bereits vor der NIR-Analyse bspw. Folien, Flaschen und Becher aussortiert. Erst im Anschluss daran erfolgt am Ende der Sortierkaskaden eine spektroskopische Aufteilung der nicht durch Form, Gewicht oder Größe spezifizierten Kunststoffabfälle. Die Gründe dafür liegen in den bisher eindeutigen Einsatzgebieten der konventionellen Kunststoffe: So wurden bisher Kunststoffflaschen fast ausschließlich aus PET hergestellt, während typische Einwegtragetaschen und andere Folienwerkstoffe in den meisten Fällen aus Polyolefinen wie PE-LD oder PP bestanden. Durch den stetig wachsenden Einsatz von Biopolymeren in diesen Einsatzgebieten besteht daher eine Kontaminierungsgefahr dieser etablierten Recyclingströme.

Für die Untersuchung des Post-Consumer Recyclings wurden daher die biogenen Werkstoffe ausgewählt, die derzeit bereits vermehrt im Abfallstrom zu finden sind, und deren potentielle Wege im Recyclingstrom abgeschätzt. Hieraus resultierte, dass typische Biopolymer-Folienwerkstoffe, wie Materialien aus PLA-Copolyester-Blends oder Stärkeblends, die bestehenden Recyclingwege von typischen Folienwerkstoffen, wie PE-LD, kontaminieren könnten. Biokunststoffe in formstabilen Flaschen-, Tiefziehschalen- oder Becheranwendungen wie PLA dagegen könnten hauptsächlich die Ströme von PET- und PS-Produkten stören.

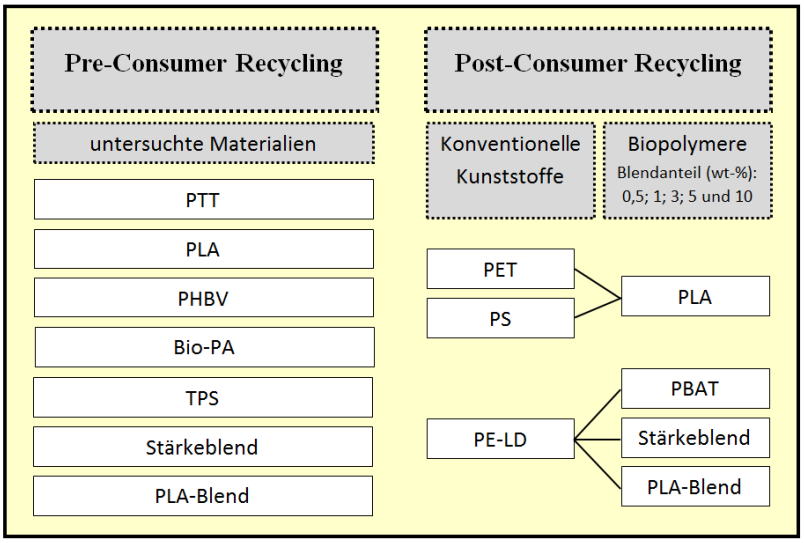


Abbildung 2–19: Übersicht der verwendeten Materialien zum Recycling von Biopolymeren

Daher wurden diese konventionellen Kunststoffe mit definierten Mengen der in Frage kommenden Biopolymere absichtlich verunreinigt, extrusions- und spritzgusstechnisch verarbeitet und die entstehenden Blends werkstofflich untersucht. Die Kontaminationsstufen wurden dabei sowohl anhand der derzeit befindlichen als auch zukünftig zu erwartenden Biopolymermengen im Abfallstrom ausgewählt und betragen 0,5 %, 1 % und 3 % sowie 5 % und 10 % (Abbildung 2–19).

Sowohl die genaue Bezeichnung als auch die Angaben zum Hersteller der ausgewählten petrochemisch- und biobasierten Werkstofftypen können den nachstehenden Tabellen entnommen werden.

Biopolymerwerkstoffe	**Hersteller**	**Handelsname**	**Recycling**	
			Pre	Post
Polyester (PTT)	DuPont	Sorona EP Typ 3301 NC010	x	
Polyester (PBAT)	BASF SE	Ecoflex C1200		x
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 3051 D	x	x
Bio-PA	AKRO-PLASTIC GmbH	Akromid S3 1	x	
Polyhydroxyalkanoat (PHBV)	Tianan Biologic Material Co. Ltd	ENMAT Y1000P	x	
thermoplastische Stärke (TPS)	BIOTEC	Bioplast GF 106/02	x	
Stärkeblends	Novamont S.p.A.	Mater-Bi YI01G	x	x
PLA-Blends	BASF SE	Ecovio C2203	x	x
konv. Kunststoffe	**Hersteller**	**Handelsname**		
PE-LD	Dow Chemical Company	Dow PE-LD 780E		x
PET	Equipolymers	Lighter™ C93		x
PS	Styron LLC	Styron 634, GPPS		x

Tabelle 2-16: Übersicht über die für das Recycling untersuchten Werkstoffe

2.3.2 Extrusion und Spritzguss

2.3.2.1 Extrusion

Allgemein werden Kunststoffe bzw. deren Compounds durch die Extrusion in einem kontinuierlichen Verfahren aufgeschmolzen und homogenisiert. Hierbei können Additive eingemischt bzw. im aufgeschmolzenen Zustand verschiedene thermoplastische Polymere vermischt werden. Ebenso bietet das Verfahren die Möglichkeit, Feststoffe, wie Farbpigmente oder Fasern, die nicht aufgeschmolzen werden können, in die polymere Matrix einzucompoundieren.

Durch Extrusion werden je nach Form der Düse und weiteren Peripherie entweder Halbzeuge, wie Flachfolien oder Profile, oder Granulate hergestellt, die erst durch eine weitere Verarbeitung (bspw. Spritzguss) zu Produkten umgewandelt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Extrusion angewandt, um – wie im Fall des Pre-Consumer Recyclings – Materialien mehrfach thermomechanisch zu beanspruchen und – für das Post-Consumer Recycling – konventionelle Kunststoffe mit den ausgewählten Biopolymeren zu vermischen. Abbildung 2–20 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Schneckenaufbauten.

Für die extrusionstechnische Verarbeitung werden die vorliegenden Biopolymergranulate mittels gravimetrischer Waagen über einen Fülltrichter in die sog. Feedzone (Einzugszone, dunkelblauer Bereich) dosiert. In dieser Zone erfolgt ausschließlich der Materialeinzug, der einer Dauerkühlung (konstante Temperatur von 20 - 30 °C) unterliegt. Hierdurch kann ein Anhaften des Granulates bspw. am Feedzylinder vermieden werden (120). Das eigentliche Aufschmelzen des Polymers erfolgt in der sog. Aufschmelzzone (rot). In dieser wird durch eine speziell angepasste Schneckengeometrie mechanische Kraft in Form von Reibung und Scherung auf den Kunststoff ausgeübt, um die für den Phasenübergang notwendige Energie zu erzeugen (120), (121). Wie viel Energie eingebracht wird ist dabei nicht nur von der Schneckengeometrie sondern auch von den frei wählbaren Parametern, wie Durchsatz und Drehzahl, abhängig. Die Temperierung der Zylinder durch außenliegende Heizelemente spielt eine untergeordnete Rolle.

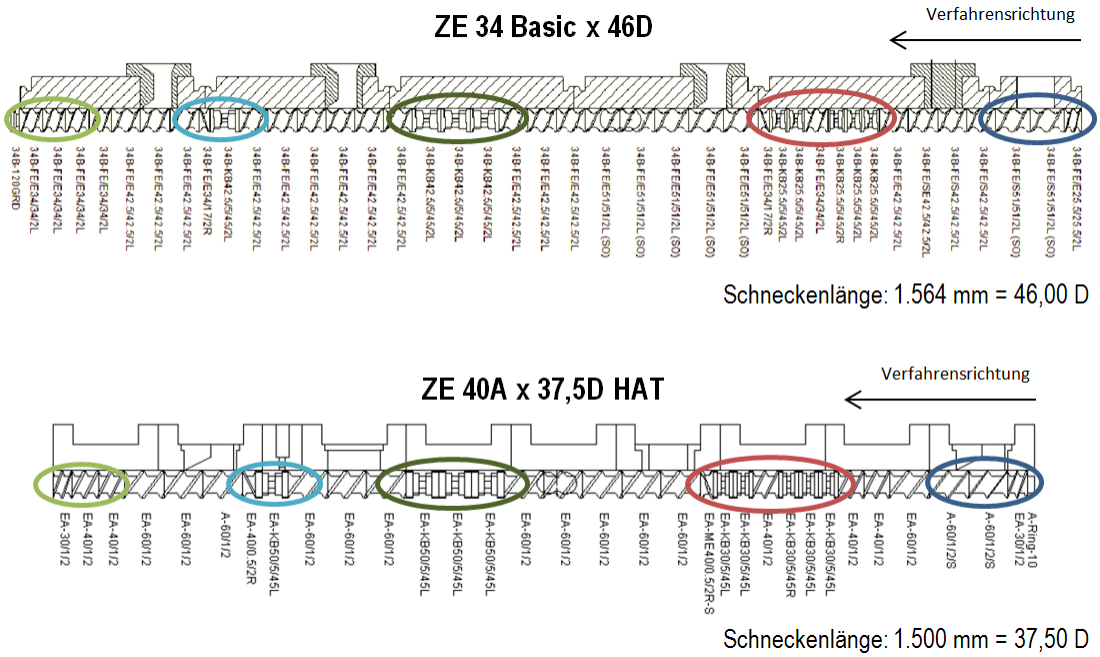


Abbildung 2–20: Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Schneckenkonfigurationen

Anschließend wird das flüssige Polymer durch Transportelemente zur sog. Mischzone (dunkelgrün) gefördert. Diese vermischt die Kunststoffschmelze durch mehrere installierte Knetblöcke ein weiteres Mal, um eine möglichst homogene Schmelze zu erzeugen (120). Um zudem ein Entmischen während der Förderung des Materials im Extruder zu vermeiden, befindet sich in den in dieser Arbeit verwendeten Schnecken zudem vor dem Austritt ein weiterer Mischbereich, die sog. Nachdispergierzone (hellblau). Nach diesem zusätzlichen Vermischen erfolgt direkt vor dem Extrusionskopf eine, durch entsprechende Schneckenelemente induzierte, Druckerhöhung (hellgrün), die für die Überwindung des Düsenwiderstandes benötigt wird (120). Das austretende Extrudat wird anschließend abgekühlt und weiterverarbeitet. Zudem werden überall dort, wo gasförmige Bestandteile aus dem Material ent-

weichen sollen, Entgasungszonen installiert. Dabei gibt es zwei Arten: Die Entgasung mittels Vakuumpumpe und die atmosphärische Entgasung. Während eine Entgasung mittels Vakuumpumpe sehr effektiv (Abzug der Gasteilchen durch Unterdruck) und in den meisten Fällen direkt vor der Düse angelegt ist, handelt es sich bei der atmosphärischen Entgasung lediglich um Öffnungen, die in axialer Richtung des Extruders angelegt sind. Aus diesen Öffnungen entweichen die gasförmigen Bestandteile bei Normaldruck und hohen Prozesstemperaturen (120).

Dabei wurden in der vorliegenden Arbeit zwei gleichläufige Doppelschneckenextruder der Firma KraussMaffei Berstorff (ZE 34 Basic x 46D und ZE 40 A x 37,5D HAT) mit anschließender Wasserkühlung und einem nachgeschalteten Granulator verwendet. Dabei bezeichnet die vordere Ziffer (ZE 34 bzw. ZE 40) den Schneckendurchmesser, während die Bezeichnung 46D und 37,5D das L/D-Verhältnis beschreibt. Dabei wurden sämtliche Extrusionen, bei denen ein Material einem anderen zugemischt wurde (ausschließlich Post-Consumer Recycling), aufgrund der dazugehörigen sehr genauen Dosierwaagen-Anlage und der längere Verfahrenslänge (= bessere Vermischung) zunächst auf dem ZE 34 Basic x 46D gefahren und die weiteren Verfahrensschritte auf der weiteren Anlage ZE 40 A x 37,5D HAT. Auf dieser wurden auch alle Pre-Consumer Recycling Materialien extrudiert. Um jedoch die mechanische Beanspruchung der untersuchten Materialien vergleichbar zu halten wurde für beide Maschinen ein vergleichbarer Schneckenaufbau gewählt sowie die gleiche Zylindertemperatur gewählt. Zudem erfolgte aufgrund einer guten Vortrocknung der einzelnen Materialien (siehe auch Kapitel 2.3.2.3) sowohl bei der Extrusion zum Pre-Consumer als auch zum Post-Consumer Recycling die Entgasung ausschließlich atmosphärisch.

Um einen realistischen Eindruck über die realen Abbauprozesse der Kunststoffe durch eine Mehrfachextrusion zu erhalten, muss auch ein besonderes Augenmerk auf die richtigen Verfahrensparameter gelegt werden. So muss bei vielen Biopolymeren aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und einer noch nicht optimierten Verarbeitungsstabilisierung auf geringere Verarbeitungstemperaturen und kontrollierte Verweilzeiten im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen geachtet werden. Darüber hinaus kann hier die falsche Auswahl der Parameter (Drehzahl, Durchsatz bzw. Füllgrad) mit engen Verarbeitungsfenstern bereits in der ersten Extrusionsstufe das chemische Grundgerüst nachhaltig zerstören. Dies gilt vor allem für das Pre-Consumer Recycling von Biopolymeren.

Die nachfolgenden Tabellen zeigt die grundsätzlichen Prozessparameter der jeweiligen Werkstoffe (Tabelle 2-17) bzw. herzustellenden Blends aus konventionellen Kunststoff und Biopolymer (Tabelle 2-18). Der Füllgrad, der den Quotienten aus Durchsatz und Drehzahl bildet, gilt dabei als Kennwert der optimalen Plastifizierungsparameter und wurde für diese Arbeit auf Werte zwischen 0,2 und 0,4 $\left[\frac{kg \cdot min}{h}\right]$ festgelegt.

Biopolymer Handelsname	Extruder	Extrusions-temperatur [°C]	Drehzahl [min-1]	Durchsatz $\left[\frac{kg}{h}\right]$	Füllgrad $\left[\frac{kg \cdot min}{h}\right]$	Druck vor Düse [bar]
PTT Sorona EP Typ 3301 NC010	ZE 40 A x 37,5D HAT	3fach: 260 10fach: 240	200	40	0,20	9
PLA PLA 3051 D		3fach: 180 10fach: 180	199	40	0,20	9
Bio-PA Akromid S3 1		240	200	40	0,20	8
PHBV ENMAT Y1000P		165	200	40	0,20	2-3
thermopl. Stärke Bioplast GF 106/02		170	80	35	0,44	26
Stärkeblends Mater-Bi YI01G		200	200	40	0,20	6-8
PLA-Blends Ecovio C2203		200	150	30	0,20	40

Tabelle 2-17: Extrusionsparameter der jeweiligen Biopolymere im Pre-Consumer Recycling

Für die jeweiligen Einstellungen der Extrusionsparameter wurde dabei für das Pre-Consumer Recycling auf die Verarbeitungsempfehlungen der jeweiligen Kunststoffhersteller zurückgegriffen.

Im Rahmen des Post-Consumer Recyclings erfolgte eine ausschließliche Berücksichtigung des petrochemischen Matrixpolymers, da mit dem Hintergrund der derzeitigen Abfalllogistik von einer Kontamination desselben mit dem jeweiligen Biopolymer ausgegangen wird.

konv. Kunststoff Handelsname	Biopolymer Handelsname	Extruder	Extrusions-temperatur [°C]	Dreh-zahl [min-1]	Durch-satz $\left[\frac{kg}{h}\right]$	Füllgrad $\left[\frac{kg \cdot min}{h}\right]$	Druck vor Düse [bar]
PET Lighter™ C93	PLA PLA 3051 D	beide	265	200	40	0,20	0
PS Styron 634, GPPS	PLA PLA 3051 D		200	400	80	0,20	6
PE-LD Dow PE-LD 780E	PBAT Ecoflex C1200		200	400	80	0,20	7
PE-LD Dow PE-LD 780E	PLA-Blends Ecovio C2203		200	400	80	0,20	8
PE-LD Dow PE-LD 780E	Stärkeblends Mater-Bi YI01G		190	200	40	0,20	0

Tabelle 2-18: Extrusionsparameter der jeweiligen Blends im Post-Consumer Recycling

2.3.2.2 Spritzguss

Der Spritzguss ist ein diskontinuierliches Verfahren zur Formgebung von thermoplastischen Kunststoffteilen. Dabei lassen sich sehr verschiedene Formteile in unterschiedlichen Größen herstellen.

Ähnlich den Extrudern befindet sich in der Spritzgießmaschine eine Schnecke, in der das Kunststoffgranulat gefördert, plastifiziert und verdichtet wird. Man spricht hier von der sog. Plastifiziereinheit. Die anschließende Schließeinheit ist für die Formgebung des fließfähigen Polymers maßgebend. Diese besteht aus der hydraulischen Schließvorrichtung und den Werkzeugauswerfern als auch dem temperierbaren Spritzgießwerkzeug, welches an zwei gegenüberliegenden Aufspannplatten befestigt ist.

Die Herstellung von Spritzgusskörpern erfolgt dabei in Zyklen, welche sich in drei Verfahrensschritte unterteilen lassen. Im ersten Schritt (Dosier-/Plastifiziervorgang) wird das Kunststoffgranulat über einen Trichter der beheizten Schnecke zugeführt. Dort wird das Material ähnlich der Extrusion durch die Rotation der Schnecke in Richtung Düse gefördert und dabei aufgeschmolzen. Das so entstehende Massepolster vor der Düse drückt dabei nach und nach die rotierende Schnecke translatorisch zurück. Anschließend wird im Einspritzvorgang eine genau definierte Menge dieser Schmelze (Schussvolumen) durch die Düse über den Anguss in die temperierte bzw. gekühlte sog. Kavität (formgebende Vertiefung innerhalb des Werkzeuges) gespritzt. Dabei verhindern sowohl die Schmelze vor dem Anguss als auch der einzustellende Nachdruck ein Zurückfließen der Schmelze. Nach einer für jedes Formteil individuellen Abkühlzeit wird das Spritzgießteil durch sog. Werkzeugauswerfer entformt und damit aus der Form ausgestoßen. Während des Abkühlens beginnt zudem zeitgleich in der Plastifiziereinheit ein erneutes Aufschmelzen von neuem Granulat (122).

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Spritzgießverfahren zur Herstellung von Normprüfkörper (DIN EN ISO 294-1: Zugstab 1A) aus den vorher extrudierten Werkstoffen angewendet. Anhand dieser Prüfkörper sollen Materialprüfungen durchgeführt werden und so die resultierenden Eigenschaften sowohl der durch die Mehrfachextrusion thermo-mechanisch angegriffenen reinen Biopolymerwerkstoffe als auch der absichtlich mit Biopolymeren kontaminierten petrochemischen Kunststoffe beurteilt werden. Als Formteil dient dabei ein Werkzeug gemäß den von der Kunststoffindustrie entwickelten CAMPUS-Vorgaben, welches bei einem Zyklus zwei Zugstäbe produziert. Zur Herstellung der Prüfkörper wird eine Maschine der Firma KraussMaffei Berstorff (KM 160-750 EX) eingesetzt.

Auch während des Spritzgusses muss auf die zu wählenden Verarbeitungsparameter geachtet werden. Diese können von den Extrusionsparametern abgeleitet werden und richten sich in der vorliegenden Arbeit ebenfalls nach den Herstellerempfehlungen. Die nachfolgenden Tabellen zeigt die grundsätzlichen Spritzgussprozessparameter der jeweiligen Einzelwerkstoffe für die Beurteilung der Pre-

Consumer Recyclingeigenschaften (Tabelle 2-19) bzw. der Blends aus konventionellen Kunststoff und Biopolymer (Tabelle 2-20).

Biopolymer Handelsname	Plastifizieren		Einspritzen			Werkzeug-Temp. [°C]	Kühlzeit [s]
	max. Temp. [°C]	Drehzahl [min⁻¹]	Einspritz-volumen $\left[\frac{mm}{s}\right]$	Druck [bar]			
				Ein-spritzen	Nach-druck		
PTT Sorona EP Typ 3301 NC010	255	60	55	1.000	600	75	35
PLA PLA 3051 D	215	40	70	800	700	25	40
Bio-PA Akromid S3 1	nicht verspritzt						
PHBV ENMAT Y1000P	150	40	60	600	500	40	24
thermopl. Stärke Bioplast GF 106/02	nicht verspritzt						
Stärkeblends Mater-Bi YI01G	nicht verspritzt						
PLA-Blends Ecovio C2203	nicht verspritzt						

Tabelle 2-19: Spritzgussparameter der jeweiligen Biopolymere (Pre-Consumer Recycling)

Dabei fällt auf, dass im Rahmen der Pre-Consumer Recycling Untersuchungen nur für drei Werkstoffe Parameter verzeichnet sind. Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, erfolgt vor einer mechanischen Prüfung anhand von Prüfkörpern zunächst eine rheologische Untersuchung mittels der in der Extrusion hergestellten Granulate, da aus Vorversuchen bekannt ist, dass diese Prüfung am sensibelsten auf Veränderungen reagiert. Daher wurde erst nachdem sich durch die rheologische Untersuchung deutliche Veränderungen feststellen ließen aus den hergestellten Granulaten Prüfkörper verspritzt. Da sich bei einigen Werkstoffen keine signifikanten Abweichungen von den ursprünglichen Werkstoffkennwerten zeigten, wurden diese Materialien nicht verspritzt, so dass keine Parameter aufgezeichnet wurden.

Tabelle 2-20 zeigt zudem exemplarisch die Spritzgussparameter für die hergestellten Blends aus konventionellen Kunststoffen mit einem Biopolymeranteil von 5 %. Die weiteren Kontaminationsstufen weichen zwar aufgrund des veränderten Fließverhaltens der kontaminierten Werkstoffe bei den jeweiligen Spritzgussparametern leicht ab, jedoch bleiben die grundlegenden Einstellungen bei der Verarbeitung der jeweiligen Materialen vergleichbar.

konv. Kunststoff Handelsname	Biopolymer Handelsname	Plastifizieren		Einspritzen			Werkzeug Temp. [°C]	Kühlzeit [s]
		max. Temp. [°C]	Drehzahl [min-1]	Einspritzvol. $[\frac{mm}{s}]$	Druck [bar]			
					Einspritzen	Nachdruck		
PET Lighter™ C93	PLA PLA 3051 D	290	150	160	1.500	1.100	45	17
PS Styron 634, GPPS	PLA PLA 3051 D	225	80	160	900	500	27	31
PE-LD Dow PE-LD 780E	PBAT Ecoflex C1200	220	60	60	600	400	25	25
PE-LD Dow PE-LD 780E	PLA-Blends Ecovio C2203	220	40	60	600	350	25	23
PE-LD Dow PE-LD 780E	Stärkeblends Mater-Bi YI01G	220	80	80	700	650	26	18

Tabelle 2-20: Spritzgussparameter der entsprechenden Blends (Post-Consumer Recycling) – jeweils bei 5 % Biopolymer im Blend

2.3.2.3 Konditionierung und Feuchtebestimmung der Werkstoffe

Vor der Verarbeitung und allen Prüfung der Werkstoffe ist jeweils eine Konditionierung zwingend erforderlich. Dabei muss jedoch zwischen einer Konditionierung bzw. Vortrocknung im Bereich der Kunststoffverarbeitung und der klimatischen Vorbehandlung von Prüfkörpern vor einer werkstofflichen Prüfung unterschieden werden.

Die Behandlung vor Extrusion oder Spritzguss hat die Anpassung an die erforderlichen Verarbeitungsbedingungen zum Zweck. Durch diese Art der Konditionierung wird bspw. ein zu hoher Feuchtigkeitsgehalt im Werkstoff verhindert, der im Falle von als Polyester vorliegenden Kunststoffen zu einem vorzeitigen Abbau der Moleküle während der Verarbeitung durch Hydrolyse führen könnte. Daher sind Kenntnisse über das Trocknungsverhalten der einzelnen Werkstoffe erforderlich, um ein optimales Ergebnis bei der Verarbeitung garantieren zu können. Daher kann es teilweise zu Abweichungen in den Trocknungszeiten bzw. der dafür gewählten Temperatur (max. > T_g (Glasübergangstemperatur)) kommen, da in allen Fällen bis zum Erreichen der maximal erlaubten Feuchtigkeit der jeweiligen Werkstoffe getrocknet wurde. Die Tabelle 2-21 und Tabelle 2-22 zeigen die tatsächlich gewählten Parameter.

Die Konditionierung von Prüfkörpern vor der werkstofflichen Prüfung hingegen erfolgt zur sicheren Reproduzierbarkeit von Untersuchungsergebnissen (123). Daher müssen bspw. die mechanisch zu prüfenden Werkstoffe einer Normalklimatisierung gemäß DIN EN ISO 291 unterzogen werden, die

eine Lufttemperatur von 23 °C und die relative Luftfeuchtigkeit von 50 % vorsieht. Andere Prüfungen, wie bspw. die rheologischen Analysen, sehen teilweise abweichende Konditionierungen vor. Für diese Art der Konditionierung wurden handelsübliche Klimaschränke verwendet.

Biopolymer Handelsname	**max. Feuchte vor Verarbeitung [ppm]**	**Konditionierung**				
		vor Extrusion	**vor Spritz-guss**	**vor Prüfungen**		
				rheologisch	(thermo-) mechanisch	analytisch
PTT Sorona EP Typ 3301 NC010	200	120 °C 3 h	120 °C 4 h	60 °C (Vakuum) 24 h	23 °C 50 % r. H. 96 h	
PLA PLA 3051 D	100	60 °C 16 h	60 °C 24 h		23 °C 50 % r. H. 96 h	
Bio-PA Akromid S3 1	600	120 °C 4 h	nicht erfolgt		nicht erfolgt	
PHBV ENMAT Y1000P	500	80 °C 4 h	120 °C 4 h		23 °C 50 % r. H. 96 h	
thermopl. Stärke Bioplast GF 106/02	250	80 °C 4 h	nicht erfolgt		nicht erfolgt	
Stärkeblends Mater-Bi YI01G	200	80 °C 2 h	nicht erfolgt		nicht erfolgt	
PLA-Blends Ecovio C2203	200	80 °C 4 h	nicht erfolgt		nicht erfolgt	

Tabelle 2-21: Übersicht der Konditionierung der zu untersuchenden Biopolymere (Pre-Consumer Recycling)

Wie schon im Rahmen der Spritzgussparameter erläutert, wurden nicht alle Materialien in Rahmen der Pre-Consumer Recyclingversuche zu Prüfkörpern verarbeitet, so dass hier auch keine Konditionierung dieser vor einer Prüfung erfolgen kann. Zudem wurde auch bei den Biopolymeren, die nach der rheologischen Untersuchung keine signifikanten Veränderungen zeigten, auch auf eine analytische Untersuchung mittels DSC verzichtet (vgl. Tabelle 2-21). Außerdem erfolgte die Konditionierung der bereits hergestellten Blends im Rahmen des Post-Consumer Recyclings unabhängig vom Kontaminierungsgrad (vgl. Tabelle 2-22).

Bei allen Materialien erfolgte die Trocknung vor deren Verarbeitung mittels Warmlufttrockner. Um die maximale erlaubte Feuchte vor der Verarbeitung der Materialien zu gewährleisten, wurde außerdem in regelmäßigen Abständen der Feuchtigkeitsgehalt der unterschiedlichen Werkstoffe und Werkstoffmischungen mittels Aquatrac+ der Fa. Brabender Messtechnik direkt vor der Verarbeitung überprüft. Diesem Messsystem liegt die sog. manometrische Bestimmungsmethode zugrunde (124). Bei dieser Methode werden die Proben zur Untersuchung im Vakuum schonend erhitzt, ohne dass diese

dabei schmelzen. Durch den entstehenden Wasserdampf kommt es zu einer messbaren Druckerhöhung im System. Aufgrund der großen Volumenänderung bei sehr geringen Wassermengen (1 mg Wasser = 1,24 ml Wasserdampf bei 1013 hPa, 0 °C, im Vakuum entsprechend mehr) (124) gilt dieses Verfahren als sehr sensibel. Dabei kann so aufgrund der Druckveränderung auf den tatsächlichen Wassergehalt in der Probe geschlossen und ggf. nachgetrocknet werden.

konv. Kunststoff Handelsname	**Biopolymer Handels-name**	**max. Feuchte vor Verarbeitung [ppm]** inkl. 1. Trocknung	**Konditionierung**				
			vor weiterer Extrusion	**vor Spritz guss**	**vor Prüfungen**		
					rheolo-gisch	(thermo-) mecha-nisch	analytisch
PET Lighter™ C93	PLA PLA 3051 D	*PET:* 50 140 °C, 4 h *PLA:* 100 60 °C, 16 h	80 °C, 1 h + 140 °C, 3h	80 °C, 1 h + 140°C, 6 h	60 °C (Vakuum) 24 h	23 °C 50 % r.H. 96 h	23 °C 50 % r.H. 96 h
PS Styron 634, GPPS	PLA PLA 3051 D	*PS:* 500 80 °C, 4 h *PLA:* 100 60 °C, 16 h	80 °C 4 h	60 °C 4 h			
PE-LD Dow PE-LD 780E	PBAT Ecoflex C1200	*PE-LD:* 200 80 °C, 4 h *PBAT:* 200 80 °C, 4 h	80 °C 2 h	60 °C 2 h			
PE-LD Dow PE-LD 780E	PLA-Blends Ecovio C2203	*PE-LD:* 200 80 °C, 4 h *PLA-Blend:* 200 80 °C, 4 h	80 °C 2 h	60 °C 2 h			
PE-LD Dow PE-LD 780E	Stär-keblends Mater-Bi YI01G	*PE-LD:* 200 80 °C, 4 h *Stärkeblend:* 200 80 °C, 4 h	80 °C 12 h	80 °C 12 h			

Tabelle 2-22: Übersicht der Konditionierung der zu untersuchende Biopolymeren (Post-Consumer Recycling, alle Mischungen)

2.3.3 Rheologische Prüfungen

Für die Beschreibung von Kunststoffen ist das Fließverhalten bei angegebener Verarbeitungstemperatur entscheidend für das weitere Verarbeitungsverhalten (bspw. beim Spritzguss). Die Fließfähigkeit von Kunststoffschmelzen wird dabei durch die Viskosität charakterisiert, die mit dem inneren Fließwiderstand gegen eine von außen einwirkende Kraft beschrieben werden kann (123), (72). Aufgrund

von verschiedenen Einflussgrößen können dabei für die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften verschiedene Prüfungen durchgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit erfolgt anhand der hergestellten Granulate eine Überprüfung der Scherviskosität, die für die meisten Verarbeitungsprozesse von hoher Relevanz ist (72). Die nachfolgende Graphik (Abszisse = Scherrate; Ordinate = Viskosität) verdeutlicht die Aussagekraft der verschiedenen rheologischen Messmethoden über die Verarbeitungsbereiche Extrusion und Spritzguss. Während die Untersuchung des Schmelzindexes hauptsächlich einen Rückschluss auf die Verarbeitung mittels Extrusion zulässt, kann anhand des Kapillar-Rheometers sowohl auf das Verhalten beim Extrudieren als auch beim Spritzgießen geschlossen werden.

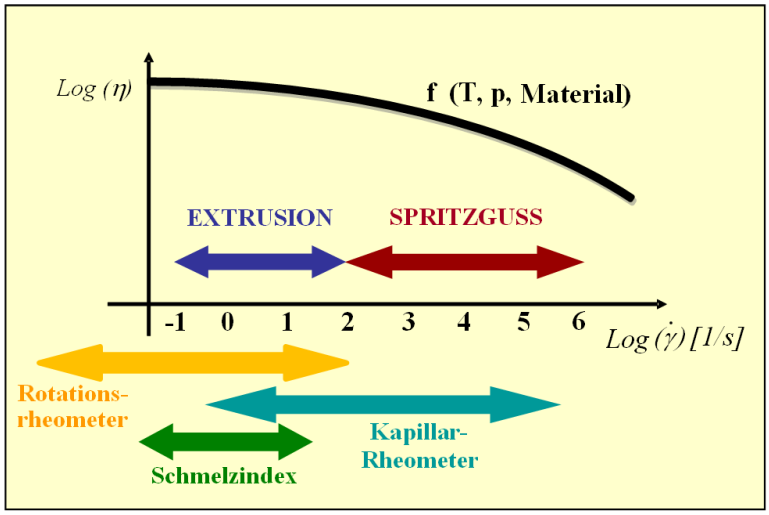


Abbildung 2–21: Strukturviskoses Verhalten von Biopolymerschmelzen im Vergleich zu den Schergeschwindigkeiten bei Extrusion und Spritzguss sowie dem Messbereich verschiedener rheologischer Messmethoden, modifiziert - Quelle: **(2)**

Dies ist der Untersuchung selbst geschuldet, da durch die Feststellung des MFR (Schmelzindex, vgl. Kapitel 2.3.3.2) aufgrund einer nicht variablen Belastung während der Prüfung ausschließlich ein Punkt auf der in schwarz exemplarisch dargestellten Fließkurve geliefert werden kann, der in dem durch den grün markierte Pfeil gekennzeichneten Bereich liegt. Untersuchungen mittels Kapillar-Rheometer (vgl. Kapitel 2.3.3.1) hingegen können aufgrund unterschiedlicher Schergeschwindigkeiten während der Prüfung verschiedene Belastungen darstellen, so dass ein größeres Spektrum des Fließverhaltens von Kunststoffen abgebildet werden kann. Somit gibt der Schmelzindex einen ersten Überblick über das Verhalten eines Kunststoffes, während die Fließkurve den Werkstoff hinsichtlich seines Fließverhaltens komplett charakterisiert, d. h. insbesondere auch bei den für den Spritzguss relevanten, hohen Verformungsgeschwindigkeiten. So kann das strukturviskose Verhalten (Abnahme der Viskosität bei zunehmender Scherrate) jedes einzelnen Werkstoffes beachtet bzw. berücksichtigt werden.

Prüfgerät		Fließkurven	Schmelzindex	
		Kapillar-Rheometer **Hersteller:** Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH **Typ:** Rheograph 25 (max. 25 KN) **Norm:** DIN 11334 **Düse 1:** 1000 bar Druckaufnehmer; L/D-Verhältnis 20/1 **Düse 2:** 500 bar Druckaufnehmer; Nulldüse **Scherraten:** 1000 bis ca. 20.000 $\left[\frac{1}{s}\right]$ **Prüfmaterial:** vorgetr. Granulat	**Fließprüfgerät** **Hersteller:** Zwick GmbH & Co. KG **Typ:** Mflow AB 21600200 **Norm:** DIN EN ISO 1133 **Messweg (Kolbenweg):** 1-3 mm **Haltezeit:** 300 s **Probenabschnitte:** 10 **Analysewaage:** Mettler Toledo; Typ: AB 54-S Classic **Prüfmaterial:** vorgetr. Granulat	
Parameter		**Prüftemperatur [°C]**	**Prüftemperatur [°C]**	**Prüflast [kg]**
Pre-Consumer Recycling				
PTT Sorona EP Typ 3301 NC010		240	240	2,16
PLA PLA 3051 D		190	190	2,16
Bio-PA Akromid S3 1		240	240	2,16
PHBV ENMAT Y1000P		keine Messung möglich	180	2,16
thermoplastische Stärke Bioplast GF 106/02		190	190	5
Stärkeblends Mater-Bi YI01G		190	190	5
PLA-Blends Ecovio C2203		190	190	2,16
Post-Consumer Recycling				
PET Lighter™ C93	PLA PLA 3051 D	260	260	1,2
PS Styron 634, GPPS	PLA PLA 3051 D	200	200	5
PE-LD Dow PE-LD 780E	PBAT Ecoflex C1200	190	190	2,16
PE-LD Dow PE-LD 780E	PLA-Blends Ecovio C2203	190	190	2,16
PE-LD Dow PE-LD 780E	Stärkeblends Mater-Bi YI01G	190	190	2,16

Tabelle 2-23: Übersicht über die Prüfparameter der rheologischen Untersuchungen

Durch diese beiden Untersuchungen können somit mögliche Fließverhaltensveränderungen durch eine mehrfache thermo-mechanische Beanspruchung, wie sie im Pre-Consumer Recycling auftreten könnte, oder durch das Einmischen eines weiteren Kunststoffes (Post-Consumer Recycling) festgestellt werden. So können anhand einer Veränderung der Viskosität bspw. Rückschlüsse auf den Zu-

stand der Polymerketten geschlossen werden, da mit steigender Molmasse von Kunststoffen der MFR-Wert geringer wird (schwereres Fließen der Werkstoffe). Das bedeutet, dass bei einem molekularen Abbau und damit verbunden einer Verkürzung der Molekülketten der Kunststoff leichter fließt und somit der MFR-Wert steigt. Ähnliches kann bei einem Vergleich der Fließkurven beobachtete werden. Daher geben u. a. diese Werte indirekt Auskunft über den Polymerisationsgrad eines Kunststoffes und lassen Rückschlüsse auf einen potentiellen Abbau durch werkstoffliche Belastung zu.

Tabelle 2-23 führt die Parameter der durchgeführten Untersuchungen bzgl. der Fließkurven und des Schmelzindexes auf.

2.3.3.1 Kapillar-Rheometer

Die Viskosität in Abhängigkeit zur Scherrate wird mit einem Kapillar-Rheometer nach DIN 11334 bestimmt (125). Bei diesem Verfahren durchfließt die Kunststoffschmelze durch Einwirkung einer von außen einwirkenden Kraft eine Kapillare, so dass durch Messung der kontinuierlich benötigten Kraft bzw. des auftretenden Druckverlustes die Beziehung von Scherviskosität zu -geschwindigkeit dargestellt werden kann (123), (126), (72). Als Scherviskosität wird das Verhältnis der Schubspannung, die durch die einwirkende Kraft erzeugt wird, und der Schmelzeschergeschwindigkeit charakterisiert.

Die Messung des Druckes erfolgt dabei im Zylinder als Absolutwert (126). Zusammen mit der Kenntnis über den konstanten Volumenstrom kann so ein Punkt der entstehenden Fließkurve berechnet werden. Dazu müssen jedoch zunächst Schubspannung und Schergeschwindigkeit ermittelt werden (126):

$$\tau_w = \frac{R \cdot p}{2 \cdot L}$$ **Formel 2-6**

Mit: τ_w = Schubspannung an der Wand [Pa]
R = Radius der Kapillare [m]
p = Druck [Pa]
L = Länge der Kapillare [m]

$$\gamma_w = \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot R^3}$$ **Formel 2-7**

Mit: γ_w = Schergeschwindigkeit an der Wand [s^{-1}]
V = Volumenstrom [$m^3 \cdot s^{-1}$]

Aus diesen Werten lässt sich die scheinbare Viskosität, die für den Punkt auf der Fließkurve neben der Schergeschwindigkeit benötigt wird, berechnen (126):

$$\acute{\eta}_s = \frac{\tau_W}{\gamma_W} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot p}{8 \cdot L \cdot V} \qquad [Pa \cdot s]$$ **Formel 2-8**

Durch Veränderung des Volumenstroms können unterschiedliche Schergeschwindigkeiten eingestellt werden, so dass auch das Fließverhalten der Probe bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeitsbereichen bestimmt werden kann (126).

Allerdings handelt es sich bei den oben ermittelten Werten zunächst nur um scheinbare Werte. So wird bspw. der Einlaufdruckverlust, der durch die elastische Deformation der Schmelze beim Übergang aus dem beheizten Zylinder in die Kapillare entsteht, nicht berücksichtigt. Diese Deformation verbraucht Energie, die zu einem Druckverlust führt, die beim Austritt der Schmelze durch Strangaufweitung wieder zurückgewonnen wird (vgl. auch Abbildung 2–22 oben). Dieser Einlaufeffekt wird von dem Druckaufnehmer mit erfasst und muss daher aus dem Ergebnis durch die sog. Bagley-Korrektur herausgerechnet werden (126), (127).

Diese geht davon aus, dass zum einen der Einlaufdruckverlust nur im Einlaufbereich der Kapillaren auftritt und somit nicht von der Kapillarlänge beeinflusst wird und zum anderen der Druckabfall innerhalb der Kapillaren mit konstantem Druckgradienten erfolgt (127). Für die Berechnung der Bagley-Korrektur wird nun der Druckverlust p_V über die gesamte Kapillare bei unterschiedlichen L/D-Verhältnissen und konstanter Schergeschwindigkeit gemessen. Dabei bleibt der Durchmesser D konstant und variiert lediglich die Länge L. Dadurch erhält man ein Δp-L/D-Diagramm (vgl. auch Abbildung 2–22 unten) mit einer Geraden, deren Steigung dem Druckgradienten in der Kapillaren entspricht (127). Variiert man zusätzlich die Schergeschwindigkeit γ erhält man eine Geradenschar.

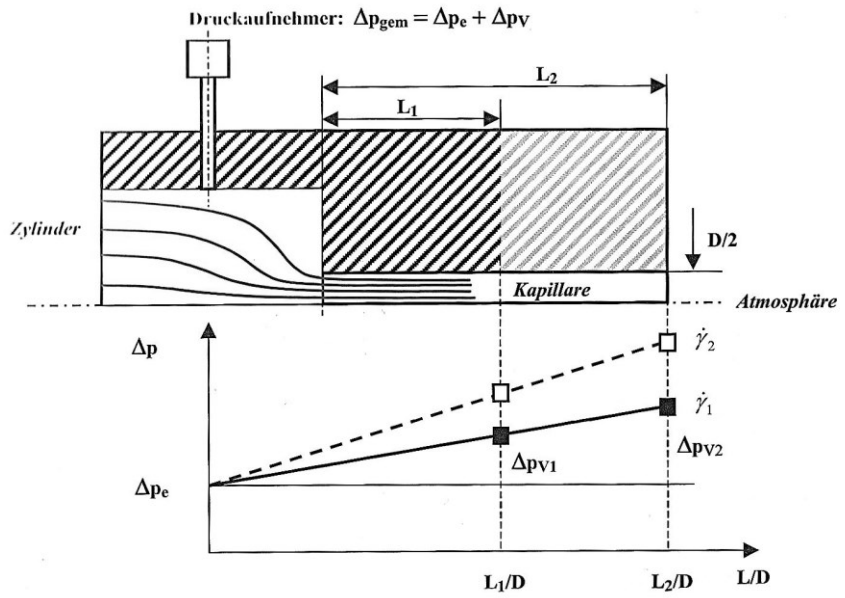


Abbildung 2–22: Bagley-Korrektur – Bestimmung des Einlaufdruckverlustes - Quelle: **(126)**

Durch Extrapolation kann anhand dieser Geraden auf eine Düsenlänge Null (L/D = 0) geschlossen werden. Hierbei schneidet die Gerade die Ordinate in dem Bereich der längenunabhängigen Druckverlustes durch die Einlaufdeformation (127). Für eine Berechnung der tatsächlichen Viskosität wird nun dieser Einlaufdruckverlust p_e von dem gemessenen Druck p_{gem} abgezogen. Die dabei entstehende Differenz kann anschließend in Formel 2-6 eingesetzt werden.

Zur Untersuchung wird das konditionierte Granulat in die Kapillare gefüllt und aufgeschmolzen. Durch eine von außen einwirkende Kraft wird diese Schmelze durch die Kapillare gedrückt. Entscheidend für eine fehlerfreie Bestimmung der Schmelzviskosität sind dabei eine homogene, blasenfreie Schmelze, ein niedriger Wassergehalt, sowie eine Messtemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des jeweiligen Werkstoffes.

2.3.3.2 MFR

Für den ausschließlichen Vergleich des Fließverhaltens von Kunststoffen dient die Messung der Schmelze-Massefließrate MFR (auch MFI für Melt Flow Index) nach DIN EN ISO 1133 (128). Dabei gibt der zu ermittelnde Wert die Masse an, die bei definiertem Druck und definierter Temperatur innerhalb von 10 min durch eine genormte Düse strömt und wird mit $\frac{g}{10\,min}$ angegeben (128). Maßgebend sind dabei wie auch bei der Messung mittels Kapillar-Rheometer die Temperatur und die Schergeschwindigkeit, aufgrund dessen hier nur Werte miteinander verglichen werden können, die unter gleichen Prüfbedingungen gemessen wurden (126). Im Gegensatz zum Kapillar-Rheometer kann hier jedoch die Schergeschwindigkeit nicht geändert werden, da mit konstantem Druck geprüft wird.

Für die Untersuchung wird das konditionierte Granulat in einen Zylinder gefüllt und bei materialspezifischen Temperaturen aufgeschmolzen. Durch ein durch die Norm definiertes Gewicht wird diese Schmelze durch eine Kapillare gedrückt und die austretenden Abschnitte pro Zeiteinheit abgeschnitten und gewogen. Der Mittelwert der Massen wird mit Hilfe der der nachstehenden Formel auf 10 Minuten (600 s) hochgerechnet und ergibt den MFR-Wert (128).Entscheidend für eine fehlerfreie Bestimmung des Schmelzindexes sind dabei auch hier eine homogene, blasenfreie Schmelze, sowie eine Messtemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur.

$$MFR\ (T, m_0) = \frac{600 * m}{\Delta t}$$ **Formel 2-9**

Mit: MFR = Schmelze- Massefließrate $\left[\frac{g}{10\,min}\right]$
T = Prüftemperatur [°C]
m_0 = Prüflast [kg]
m = Mittelwert der Masse der Abschnitte [g]
Δt = Zeitintervall für das Abschneiden [s]
600 als Faktor für Umwandlung von Gramm je Sekunde in Gramm je 10 Minuten (600s)

2.3.4 (Thermo-) Mechanische Prüfungen

Zur Beurteilung von Werkstoffen und deren Eigenschaften sind auch aussagekräftige Kennwerte für die Gebrauchsphase notwendig. So können durch die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften Kunststoffe eindeutig charakterisiert und für bestimmte Einsatzgebiete ausgewählt werden. Im Rahmen der hier durchgeführten mechanischen Werkstoffprüfungen sollen potentielle Eigenschaftsveränderungen der Werkstoffe, die durch die Mehrfachextrusion und/oder die Materialmischung verursacht werden können, festgestellt und beschrieben werden.

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Prüfmethoden zur Ermittlung der Kennwerte von Zug-, Biege- und Charpy-Schlagzähigkeitsprüfung sowie der Wärmeformbeständigkeitstemperatur erläutert. Diese Prüfungen erfolgen anhand der im Spritzguss hergestellten Prüfkörper, die vor einer Untersuchung konditioniert werden. Diese Prüfkörper sind so genannte Vielzweck-Probekörper (Typ 1A), die nach DIN EN ISO 3167 hergestellt werden. Für die Prüfung der Charpy-Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeitstemperatur wird aus dem Mittelteil dieses Zugstabes ein Prüfkörper herausgesägt.

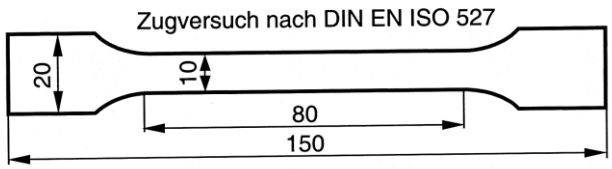


Abbildung 2–23: Vielzweck-Probekörper (des Typ 1A), Maße in mm - Quelle: **(123)**

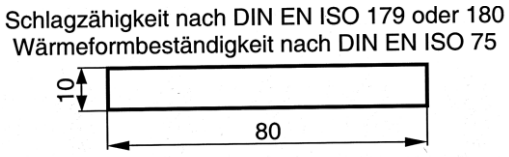


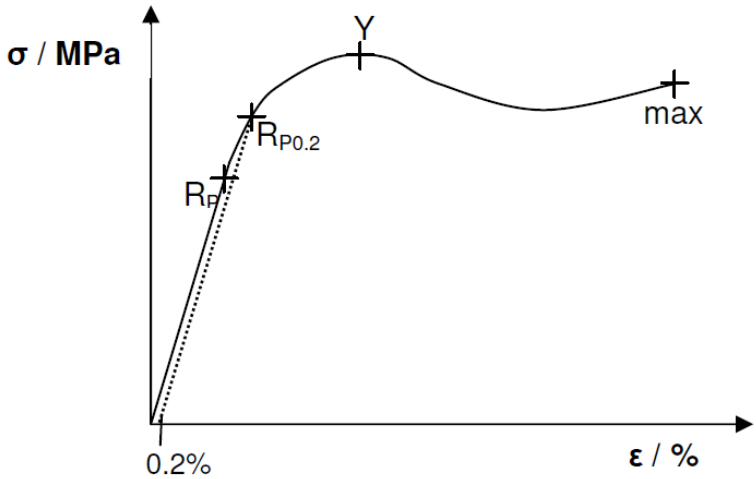
Abbildung 2–24: Probekörper für verschiedene Prüfungen, Maße in mm - Quelle: **(123)**

2.3.4.1 Zugprüfung

Die Zugprüfung gehört zu den zerstörenden Prüfverfahren mit der Werkstoffe hinsichtlich ihrer Eigenschaften unter Einwirkung mechanischer Streckung untersucht werden können. Diese Prüfung dient zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von Werkstoffen gegenüber einer konstanten Prüfgeschwindigkeit und ermittelt u. a. Zugfestigkeit, Zugmodul (Steifigkeit) und Bruchdehnung. Die Durchführung erfolgt dabei nach DIN EN ISO 527. Während Teil 1 dieser Norm die allgemeinen Grundsätze der Prüfung beschreibt, zeigt Teil 2 die Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen auf und ist somit für die für die vorliegende Arbeit relevant (129).

Beim Zugversuch werden die Prüfkörper in vertikaler Richtung bis zur Materialermüdung bzw. einer festgelegten Spannung bzw. Dehnung gezogen. Messeinrichtungen der dafür genutzten Prüfmaschine zeichnen dabei die wirkende Zugkraft F und die Längenänderung (ΔL) des Prüfkörpers auf und er-

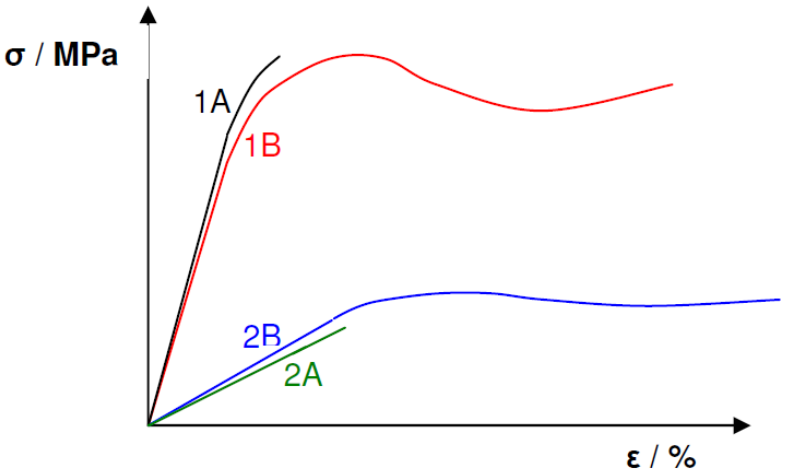
stellt daraus ein Kraft-Weg-Diagramm, aus dem sich ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm ableiten lässt (109). Aus diesem Diagramm resultieren die Kennwerte, die eine Aussage über die Belastungseigenschaften der Probe machen.



Mit: R_P = Streckgrenze
$R_{P0,2}$ = technische Streckgrenze
Y = Fließgrenze
max = Bruch

Abbildung 2–25: Zug-Dehnungsdiagramm, charakteristischen Punkte – Quelle: **(93)**

Abbildung 2–25 zeigt die materialcharakteristischen Punkte eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms, Abbildung 2–26 zudem die vier Belastungstypen, in die Materialien unterschieden werden können.



Mit: 1A = steif und spröde
1B = steif und duktil
2A = flexibel und spröde
2B = flexibel und duktil

Abbildung 2–26: Vergleich vier Zug-Dehnungstypen – Quelle: **(93)**

Dabei gilt: Stoffe, die sich bei einer großen einwirkenden Kraft nicht oder nur kaum verformen sind als steif zu bezeichnen; verformt sich dagegen ein Material bereits bei geringen Kräften stark spricht man von flexiblen Stoffen. Versagt zudem der Werkstoff vor seiner Fließgrenze gilt er als spröde; erfolgt ein Versagen erst weit nach der Fließgrenze ist das Material duktil (93).

Tabelle 2-24 zeigt die Parameter der durchgeführten Untersuchung mittels Zugprüfung.

Prüfgerät	**Zugprüfung**		
	Universalprüfmaschine **Hersteller:** Zwick GmbH & Co. KG **Typ:** Zwick Roell Z020 **Norm:** DIN EN ISO 527 (1 und 50 $\left[\frac{mm}{min}\right]$) **Standardkraftaufnehmer:** 20 kN **Zwick-Ansatzaufnehmer:** Standardwegaufnehmer (Längenänderung) **Probenhalter:** Keilschraubspannwerkzeug **Prüfmaterial/-körper:** Zugstab 1A (konditioniert bei 23 °C, 50 % r. H., 96 h) **Probenanzahl:** 8		
Parameter	**weitere Zugparameter**		**E-Modul**
	Vorkraft [N]	**Prüfgeschwindigkeit** $\left[\frac{mm}{min}\right]$	**Prüfgeschwindigkeit** $\left[\frac{mm}{min}\right]$
alle Materialien	0,5	50	1

Tabelle 2-24: Übersicht über die Prüfparameter der mechanischen Untersuchungen, Zugprüfung

2.3.4.2 (Kerb-)Schlagzähigkeit

Um die Zähigkeit bzw. Sprödigkeit von Werkstoffen zu bestimmen, erfolgt die Prüfung nach DIN EN ISO 179. Bei dieser Untersuchung handelt es sich um einen Schlagbiegeversuch, der an gekerbten oder ungekerbten Proben durchgeführt wird. Die Prüfung erfolgt in einer Dreipunktauflage, bei der der Prüfkörper durch eine stoß- oder schlagartige Belastung mittels Pendelschlag beansprucht wird (123), (130). Durch die Kerbung der Prüfkörper kann auch bei zähen Proben ein Bruch herbeigeführt werden, die ohne diese Kerbe nicht brechen. Dabei kommt es meist durch die auf Zug beanspruchte Seite des Prüfkörpers zum Versagen der Randzone (123). Für die meisten Kunststoffe wird dabei bevorzugt der „schmalseitige Schlag“ (edgewise) angewendet. Dieser kann sowohl in un- als auch gekerbten Zustand angewendet werden.

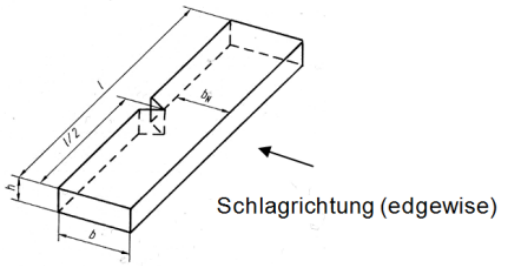


Abbildung 2–27: Probekörper für den Kerbschlagversuch nach DIN EN ISO 179 - Quelle: **(130)**

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich gekerbte Proben verwendet und edgewise geprüft. Die Prüfverfahren-Bezeichnung für diese gekerbten Werkstoffe lautet ISO 179 1eA. Die genauen

Abmessungen des Probekörpers werden dabei durch die „1“ festgelegt. Diese steht für den Probekörper-Typ, für den zusätzlich der Abstand der Auflagefläche, also die Stützweite (L), angegeben wird. Das „A“ legt die Art der Kerbung fest. Das „e“ beschreibt die „schmalseitige“ Schlagrichtung („e“ für edgewise); der „breitseitige“ Schlag würde dabei mit „f“ (flatwise) gekennzeichnet. Da bei der Bewertung der Prüfung neben dem ermittelten Wert zudem die Versagensart entscheidend ist (für eine Auswertung der Prüfung dürfen lt. Norm nur Proben herangezogen werden, die entweder vollständig gebrochen sind oder einen Scharnierbruch aufweisen) (130), erfolgt eine klare Aufteilung der Versagensarten, die in folgender Tabelle aufgeführt sind:

Abkürzung	Versagensart
C	vollständiger Bruch (complete break); trennt die Probe in zwei oder mehrere Teile
H	Scharnierbruch (hinge break); beide Teile des Prüfkörpers werden nur durch eine dünne Randschicht ohne Reststeifgkeit in einer Scharnierform zusammengehalten
P	teilweiser Bruch (partial break); die Definition des Scharnierbruchs trifft nicht zu
NB	Nicht-Bruch (non-break); der Probekörper wird nur verbogen bzw. durchgezogen, meist in Verbindung mit Weißbruch

Tabelle 2-25: Versagensarten der (Kerb-)Schlagzähigkeit nach DIN EN ISO 179, **(130)**

Tabelle 2-26 zeigt die Parameter der durchgeführten Untersuchung mittels Schlagbiegeversuch.

	Schlagbiegeversuch		
Prüfgerät	**Pendelschlagwerk** **Hersteller:** Zwick GmbH & Co. KG **Typ:** Zwick Roell B5102E **Norm:** EN ISO 179 1eA **Prüfmaterial/-körper:** Mittelstück aus Zugstab 1A (Maße: Länge l = 80 ± 2 mm, Breite: b = 10 ± 2 mm, Höhe: h = 4 ± 2 mm), konditioniert bei 23 °C, 50 % r. H., 96 h **Probenanzahl:** 10		
Parameter	**Pendelschlagwerk [J]**	**Lagerstützweite [mm]**	**Schlagposition**
alle Materialien	5	62	edgewise (e)

Tabelle 2-26: Übersicht über die Prüfparameter der mechanischen Untersuchungen; Schlagbiegeversuch

2.3.4.3 Warmformbeständigkeit (HDT)

Thermomechanische Prüfverfahren wie die Messung der Warmformbeständigkeit sind wichtige Methoden um die thermische Belastbarkeit bzw. Formbeständigkeit eines Kunststoffes zu bestimmen.

So kann es bspw. mit ansteigender Temperatur abhängig vom Material zu Bewegungen innerhalb des Molekülverbandes kommen, was eine Abnahme der Formbeständigkeit zur Folge hat.

Die Untersuchung der Warmformbeständigkeit (HDT = Heat Deflection Temperature) bestimmt die Temperatur, bei der sich ein Werkstoff unter einer bestimmten Gewichtsbelastung verformt. Dabei ähnelt die Prüfung sehr dem Dreipunktbiegeversuch, bei dem der Prüfkörper ebenfalls mittig auf zwei Auflagen aufliegt und von oben mit einer Kraft belastet wird. Im Unterschied zur Biegeprüfung nach DIN EN ISO 178 jedoch wird sowohl bei der Untersuchung der HDT-A (Biegespannung σ_f = 1,85 MPa) als auch der HDT-B (Biegespannung σ_f = 0,45 MPa) der Prüfkörper mit einer genau definierten, konstant gehaltenen Kraft (Biegespannung σ_f) beansprucht (131). Zudem befindet sich die Probe in einem Wärmeträgermedium, dessen Temperatur sich nach Norm kontinuierlich erhöht. Als „Heat Deflection Temperature" gilt die Temperatur (°C), bei der es zu einer definierten Durchbiegung (Standarddurchbiegung Δs) der Probe abhängig vom Probendurchmesser kommt. Für einen Probenkörper mit der Höhe von 4 mm wird die Temperatur angegeben, bei der es zu einer Durchbiegung von 0,34 mm kommt und die wiederum einer Randfaserdehnung ε von 0,2 % entspricht (131).

$$\varepsilon = \frac{6 * h * s}{Ls^2} * 100 \quad [\%]$$ **Formel 2-10**

Mit: s = Probendurchbiegung in der Mitte [mm]
Ls^2 = Stützweite [mm]
h = Höhe des Probenkörpers [mm]

Bei den Blends wird in der Regel die Wärmeformbeständigkeit im Fall einer nicht zu deutlich dominierenden Phase durch das „schwächste Glied" in der Kette bestimmt (2). Besonders deutlich tritt dieser Effekt laut Literatur bei den Stärkeblends auf, da hier die Stärkekomponente als besonders unbeständig bezeichnet werden kann (2).

In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Werkstoff mittels HDT nur hinsichtlich des Post-Consumer Recyclings untersucht. Aufgrund des oben beschrieben Effektes wurden dabei die Kennwerte für die Blends aus PE-LD und Stärkeblend nach dem HDT-B Verfahren (geringere Biegespannung = 0,45 MPa) bestimmt. Um anschließend diese Werte mit den weiteren Blends auf Basis von PE-LD vergleichen zu können, sollten jene ebenfalls mit dieser geringeren Belastung geprüft werden. Dabei konnte allerdings der Blend auf Basis von PE-LD und PBAT aufgrund der starken Vorbiegung der Prüfkörper nicht mittels HDT geprüft werden, so dass ein Vergleich ausschließlich für den Blend PE-LD/PLA-Blend erfolgt.

Tabelle 2-27 zeigt die Parameter der durchgeführten Untersuchung mittels HDT.

Prüfgerät	Warmformbeständigkeit
	Hersteller: Coesfeld GmbH & Co. KG **Typ:** Basic-Vicat / HDT-Tester mit 3 Stationen **Norm:** EN ISO 75 / Verfahren A und B **Wegmessung:** digitale Messuhr **Wärmeträgerflüssigkeit:** Silikonöl (BAYSILONE-OEL M50) **Badvolumen:** ca. 20 l **Standarddurchbiegung Δ_s:** bei Höhe: h = 4 mm → 0,34 mm **Biegedehnungserhöhung $\Delta\varepsilon_f$:** 0,2 % (Randfaserdehnung) **Messköpfe:** HDT-Prüfstempel **Prüfmaterial/-körper:** Mittelstück Zugstab 1A (Maße: Länge l = 80 ± 2 mm, Breite: b = 10 ± 2 mm, Höhe: h = 4 ± 2 mm), konditioniert bei 23 °C, 50 % r. H., 96 h **Probenanzahl:** 3

Parameter		**Biegespannung σ_f**		**Starttemp. [°C]** (5 min gehalten)	**Gradient Temp.** $\left[\frac{K}{h}\right]$	**Max. Streuung [°C]**	**Lagerstützweite [mm]**	**Prüfrichtung**
Pre-Consumer Recycling		**HDT-A** (1,85 MPa)	**HDT-B** (0,45 MPa)					
PTT Sorona EP Typ 3301 NC010		x		23	120	2	64	flatwise (f)
PLA PLA 3051 D		x						
Bio-PA Akromid S3 1		nicht geprüft						
PHBV ENMAT Y1000P		x						
thermoplastische Stärke Bioplast GF 106/02		nicht geprüft						
Stärkeblends Mater-Bi YI01G		nicht geprüft						
PLA-Blends Ecovio C2203		nicht geprüft						
Post-Consumer Recycling								
PET Lighter™ C93	PLA PLA 3051 D	x		23	120	2	64	flatwise (f)
PS Styron 634, GPPS	PLA PLA 3051 D	x						
PE-LD Dow PE-LD 780E	PBAT Ecoflex C1200		x					
PE-LD Dow PE-LD 780E	PLA-Blends Ecovio C2203	starke Vorbiegung, nicht prüfbar						
PE-LD Dow PE-LD 780E	Stärkeblends Mater-Bi YI01G		x					

Tabelle 2-27: Übersicht über die Prüfparameter der thermo-mechanischen Untersuchungen; Warmformbeständigkeit

2.3.5 Analytische Prüfungen

2.3.5.1 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie können Moleküle entsprechend ihres hydrodynamischen Volumens getrennt werden. Daher dient diese Untersuchungsmethode in der Kunststoffprüfung zur Ermittlung der Molmassenverteilung (inkl. dem Gewichtsmittel M_w und dem Zahlenmittel M_n) und kann somit als Nachweisverfahren für den Abbau von Kunststoffen genutzt werden (132).

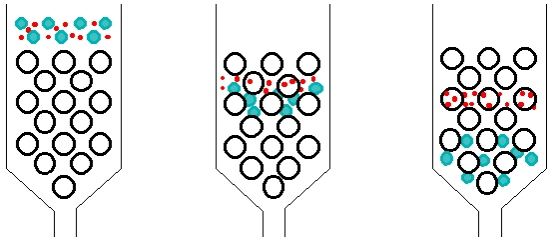


Abbildung 2–28: Prinzip der Molekülwanderung bei der GPC - Quelle: **(133)**

Zur Prüfung werden die zu untersuchenden Kunststoffe zunächst in einem werkstoffspezifischen Lösemittel gelöst und anschließend durch eine geeignete Trennsäule geführt (132). In dieser werden aufgrund der unterschiedlichen Größe der gelösten Kunststoffmoleküle diese unterschiedlich verzögert. Voraussetzung dafür sind Verteilungsunterschiede der einzelnen Moleküle in der festen und flüssigen Phase. Erstgenannte besteht bei der GPC aus einem porösen Material unterschiedlicher Porengrößen, in die die Moleküle eindringen können. Diese dringen nach hydrodynamischem Durchmesser der gelösten Bestandteile des Kunststoffes unterschiedlich tief in die Poren ein, so dass kleine Moleküle bei der Wanderung durch die Trennsäule stärker verzögert werden als große (134), (135).

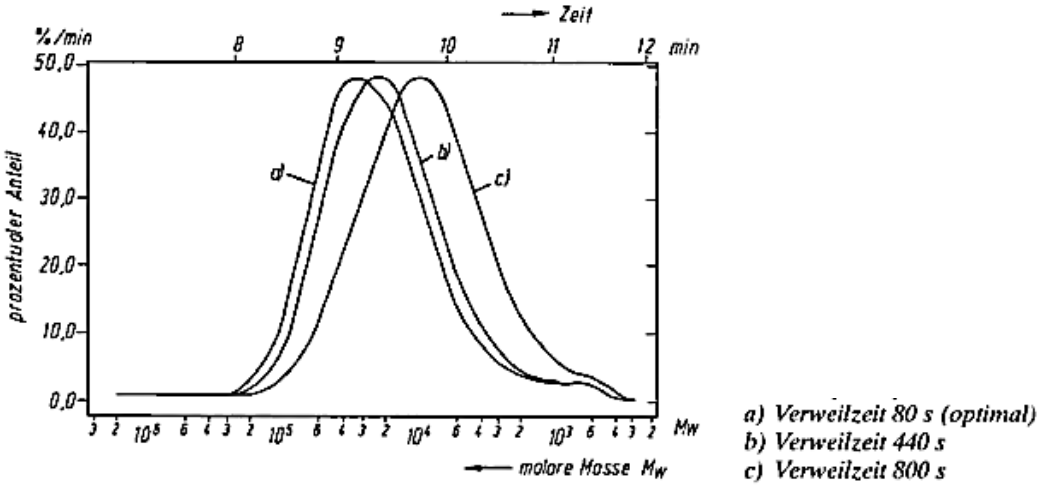


Abbildung 2–29: Thermischer Abbau PBT durch zu lange Spritzgussverweilzeit - Quelle: **(132)**

Die anschließende Auswertung erfolgt über Detektoren, die den Brechungsindex ermitteln. Somit können ausschließlich Proben untersucht werden, die eine bestimmte Mindeständerung des Brechungsindexes gegenüber dem Laufmittel, in dem die gelöste Probe transportiert wird, aufweisen (136). Die Molekülgrößenverteilung kann so direkt ermittelt und in einer Kurve aufgezeigt werden.

Prüfgerät	**GPC**				
	GPC **Hersteller:** Malvern Instruments GmbH **Typ:** GPCmax, Detektormodul TDA 305 + UV-Detektor **Säulensystem:** PSS Polymer Standards Service GmbH, Ausschlussgrenze 10^6 $\left[\frac{g}{mol}\right]$ **Auswertesoftware:** Malvern Instruments GmbH, Typ OmniSEC 4.7 **Norm:** DIN 55672 **Messstandard:** PMMA (abgedeckter Molmassenbereich von 1,02 $\left[\frac{kg}{mol}\right]$ - 790 $\left[\frac{kg}{mol}\right]$), innere Standard Toluol **Prüfmaterial:** je 4 g Granulat (unkonditioniert) **Probenanzahl:** 2				
Parameter **Pre-Consumer Recycling**	**Lösemittel**	**Messtemperatur [°C]**	**Säulentemperatur [°C]**	**Volumenstrom $\left[\frac{ml}{min}\right]$**	**Injektionsvolumen [µl]**
PTT Sorona EP Typ 3301 NC010	Hexafluorisopropanol (HFIP)	25	35	1,0	100
PLA PLA 3051 D	Chloroform p.a.				
Bio-PA Akromid S3 1	Hexafluorisopropanol (HFIP)				
PHBV ENMAT Y1000P	Chloroform p.a.				
thermoplastische Stärke Bioplast GF 106/02	nicht geprüft				
Stärkeblends Mater-Bi YI01G	nicht geprüft				
PLA-Blends Ecovio C2203	nicht geprüft				

Tabelle 2-28: Übersicht über die Prüfparameter der analytischen Untersuchungen; GPC

In dieser Arbeit wird die GPC-Analyse zur Bestimmung der Molmassenverteilung nach der thermischen Mehrfachbelastung im Rahmen der Untersuchungen zum Pre-Consumer Recycling benötigt. So besteht insbesondere bei den hydrolyseanfälligen Polyestern, wie z.B. PLA, durch die mehrfache thermische Belastung und einer Restanwesenheit von Wasser während der Verarbeitung die Gefahr eines starken hydrolytischen Molekülkettenabbaus, der die mechanischen und rheologischen Materialeigenschaften deutlich beeinträchtigen kann. Dieser zeigt sich auch in den Molmassenverteilungskurven bzw. dem Gewichtsmittel, wie auch ein Beispiel aus der Literatur zeigt. Die Abbildung 2–29

zeigt den thermischen Abbau von Polybutylenterephthalat (PBT), der durch eine zu lange Verweilzeit im Spritzgusszylinder hervorgerufen wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich die Materialien der Pre-Consumer Recycling Untersuchungen mittels GPC überprüft. Die Tabelle 2-28 zeigt die Parameter der durchgeführten Analyse.

2.3.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Um eine potentielle Phasenanbindung der entstehenden Blends aus konventionellen Kunststoffen und Biopolymeren bei der Untersuchung des Post-Consumer Recyclings feststellen zu können und eventuell auftretende Eigenschaftsveränderungen erklären zu können, ist die thermische Analyse ein effektives Mittel. Als thermische Analyse wird dabei ein Prüfverfahren verstanden, mit dem chemische und physikalische Eigenschaften anhand von Temperatur oder Zeit gemessen werden können (137). Eine in der Praxis verwendete Prüfmethode ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).

Da sich anhand der DSC neben dem Schmelzpunkt noch weitere charakteristische, thermische Eigenschaften (bspw. Glasübergangstemperatur, Nachkristallisationsbereich) darstellen lassen, ist dieses Verfahren für die Untersuchung der hergestellten Blends (Post-Consumer Recycling) sehr gut geeignet. So zeigen besonders heterogene Blends ein charakteristisches Verhalten, auf das im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch näher eingegangen werden soll. Des Weiteren kann dieses Verfahren aber auch für die Untersuchung der mehrfach belasteten Pre-Consumer Recycling-Proben genutzt werden. So können anhand dieser Methode möglich Veränderungen der thermischen Eigenschaften analysiert werden, die durch die Mehrfachbelastung hervorgerufen werden können. So ist zu erwarten, dass sich aufgrund einer sich eventuell verändernden Molmassenverteilung bzw. molaren Masse charakteristische Punkte der materialspezifischen DSC-Kurve verschieben.

Als DSC versteht man ein thermisches Analysenverfahren, bei dem die zu untersuchende Probe mit einer Referenz (leeres Probengefäß, Wärmeverhalten bekannt) einer gemeinsamen, konstanten Heizrate unterworfen werden. Als Messgröße dient dabei die spezifisch abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge, die auf Grund der Temperaturdifferenz von Probe und Referenz entsteht (137). Dazu wird bei der Messung kontinuierlich der Wärmestrom zwischen Ofen und Probe bzw. Ofen und leerer Probengefäß gemessen und aus den beiden Messwerten die Differenz ermittelt. Dabei gilt: In physikalischen oder chemischen Umwandlungsprozessen, wie bspw. des Schmelzens wird eine Wärmemenge aufgenommen (endotherme Reaktion) bzw. im Falle einer Kristallisation abgegeben (exotherme Reaktion) (137). Diese Prozesse lassen sich mit Hilfe der DSC in Abhängigkeit von der Temperatur messen und graphisch darstellen (vgl. Abbildung 2–30). Somit ergibt sich für jedes Material ein charakteristischer Kurvenverlauf, in dem verschiedene Punkte wie u. a. Glasübergangstemperatur oder Schmelzpunkt identifizierbar sind.

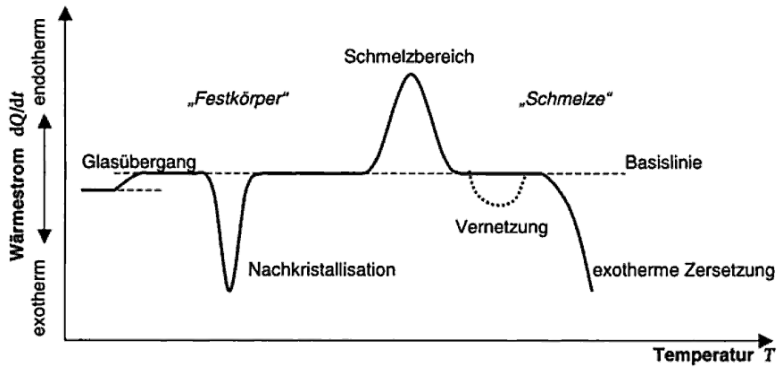


Abbildung 2–30: Beispielhafte DSC-Aufheizkurve - Quelle: **(137)**

Die Auswertung eines DSC-Thermogramms erfolgt durch die Beschreibung der Abweichungen des Kurvenverlaufs von der Basislinie. Diese gibt die DSC-Kurve wieder, die ohne Umwandlungsenthalpie gemessen würde (137).

Zur Identifikation von Kunststoffen verwendet man die charakteristischen Punkte in den unterschiedlichen DSC-Diagrammen. Dabei zeigen ausschließlich die kristallinen oder teilkristallinen Werkstoffe, im für den jeweiligen Werkstofftyp charakteristischen Temperaturbereich, neben der charakteristischen Glasübergangstemperatur eine ausgeprägte Kristallitschmelztemperatur sowie die dazugehörige Schmelzenthalpie (137).

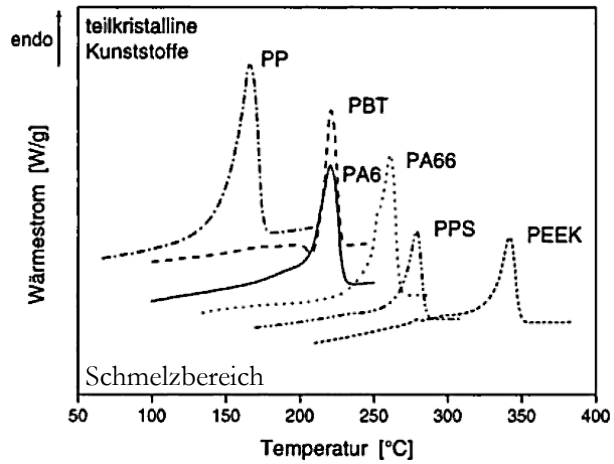


Abbildung 2–31: Typische DSC- Diagramme teilkristalliner Kunststoffe, modifiziert – Quelle: **(137)**

Dabei bezeichnet man als Glasübergangsbereich die Temperatur, bei der vollständig oder teilweise amorph vorliegende Kunststoffe vom „glasartigen", spröden Zustand in einen gummielastischen, flexiblen Zustand übergehen (137). Daher kann dieser Kennwert sowohl bei amorphen als auch teilkristallinen Werkstoffen ermittelt werden. Amorph vorliegende Werkstoffe hingegen lassen sich mittels DSC ausschließlich anhand ihres Glasübergangsbereiches identifizieren, da der Übergang in den

Schmelzbereich hier fließend ist. Abbildung 2–31 und Abbildung 2–32 zeigen typische DSC-Teildiagramme für teilkristalline und amorphe, konventionelle Kunststoffe.

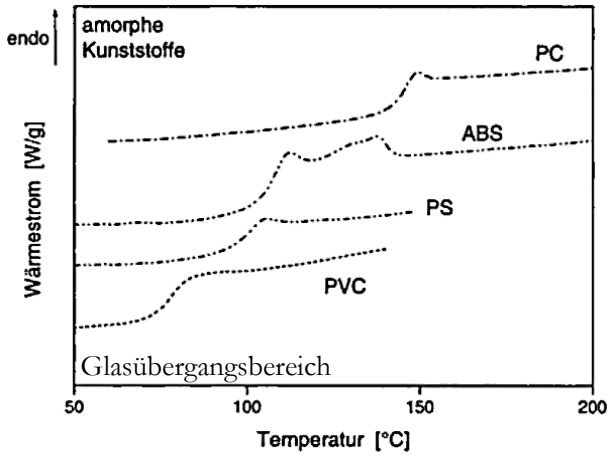


Abbildung 2–32: Typische DSC- Diagramme amorpher Kunststoffe, modifiziert – Quelle: **(137)**

Für die durchgeführten Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war es zudem interessant, das thermische Verhalten eines PLAs im amorphen bzw. teilkristallinen Zustand zu kennen, da die Kenntnis hierüber Rückschlüsse bei der späteren Bewertung der Untersuchungsergebnisse zulässt.

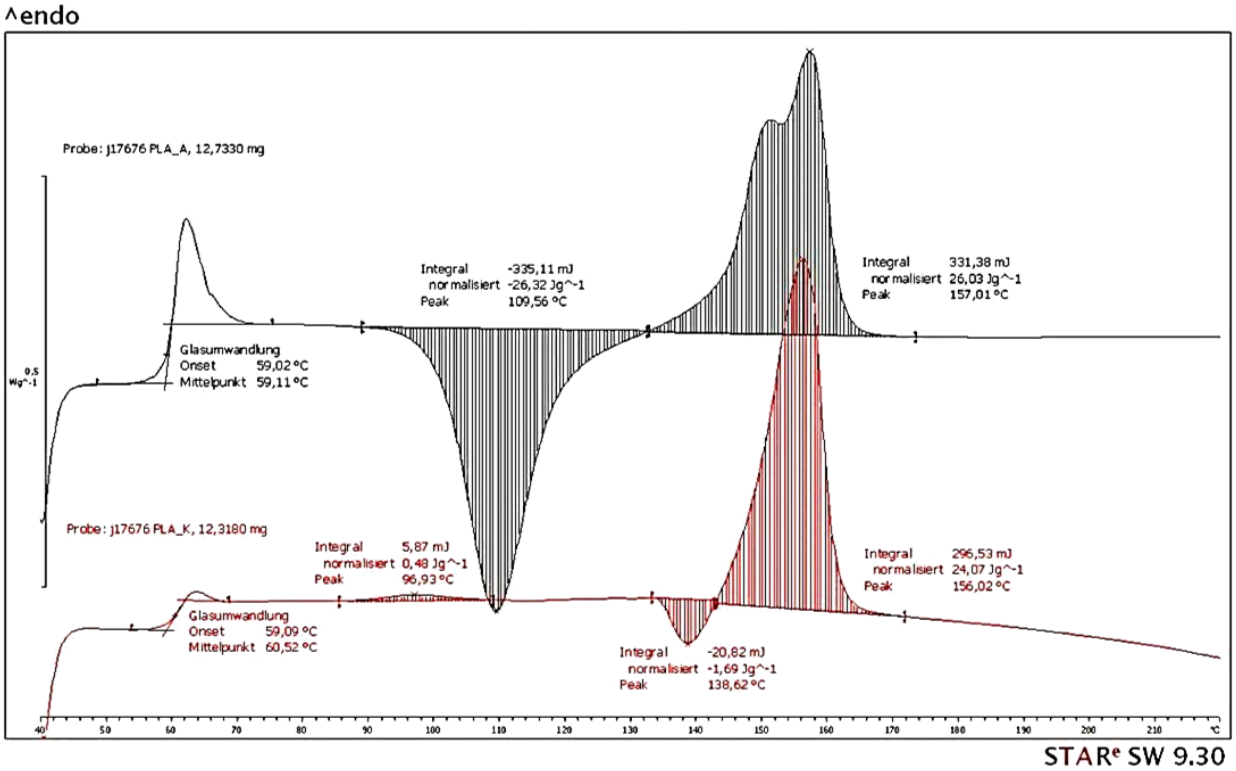


Abbildung 2–33: Beispielhafte DSC-Kurven eines PLA-Typs; amorph vorliegend (oben, schwarze Kurve) und teilkristallin vorliegend (unten, rote Kurve)

Daher wurde im Vorfeld der durchgeführten Untersuchungen eine DSC-Analyse zu dieser Fragestellung vorgenommen, deren zweite Aufheizkurve in Abbildung 2–33 dargestellt ist. Während für beiden Proben sowohl der Glasübergangsbereich als auch die Kristallitschmelztemperatur in den charakteristischen Bereichen liegt, zeigt die Kurve des amorph vorliegenden PLAs einen deutlich großen Nachkristallisationsbereich, der hingegen bei dem kristallinen PLA nur sehr klein ausfällt.

Wesentlich diffiziler stellt sich da die Bewertung von Copolymeren und Blends dar. Ist - wie bei Copolymeren – eine relativ gleichmäßige Verteilung der unterschiedlichen Monomerbausteine gewährleistet, ergeben sich die thermischen Eigenschaften nach bestimmten Additionsregeln. So kann bspw. davon ausgegangen werden, dass eine einheitliche Glasübergangstemperatur vorliegt, die ausschließlich von der Monomerzusammensetzung abhängig ist (72). Ähnlich verhält es sich bei homogegen Blends. Bei heterogegen Blends hingegen findet bei unverträglichen Polymeren eine Entmischung und Phasenbildung statt, so dass hier mehrere Glasübergangsbereiche bzw. Schmelzbereiche zu finden sind (72). Die folgenden Abbildungen zeigen beispielhaft eine hetero- und eine homogene Polymermischung.

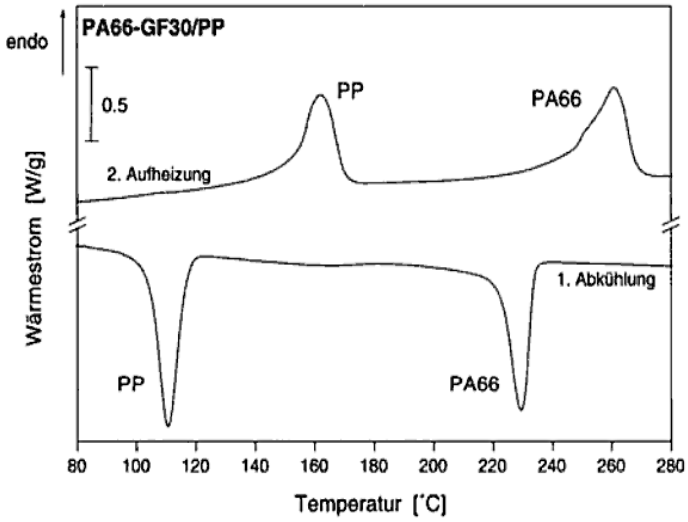


Abbildung 2–34: Kalorisches Verhalten eines PA66-GF30/PP - Blend – Quelle: **(137)**

Abbildung 2–34 zeigt die 1. Abkühlungs- und 2. Aufheizungskurve eines PA66-GF30/PP-Blend mit einem Mischungsverhältnis von 70 zu 30 Gew-%. In dieser Abbildung sind deutlich die beiden unterschiedlichen Schmelzpunkte der Blendkomponenten zu sehen – 161 °C zeigt dabei dem PP-Anteil, während 262 °C den PA-Anteil verdeutlicht (137). Allerdings kann durch eine Analyse mittels DSC die mengenmäßige Zusammensetzung des Blends nur abgeschätzt werden, da sich die einzelnen Komponenten in ihrer Kristallisation (durch eine nukleierende Wirkung) beeinflussen können (137).

Daher kann eine quantitative Bestimmung der jeweiligen Komponenten meist nur durch die jeweiligen Schmelzenthalpien oder der absoluten Peakhöhe abgeschätzt werden (137).

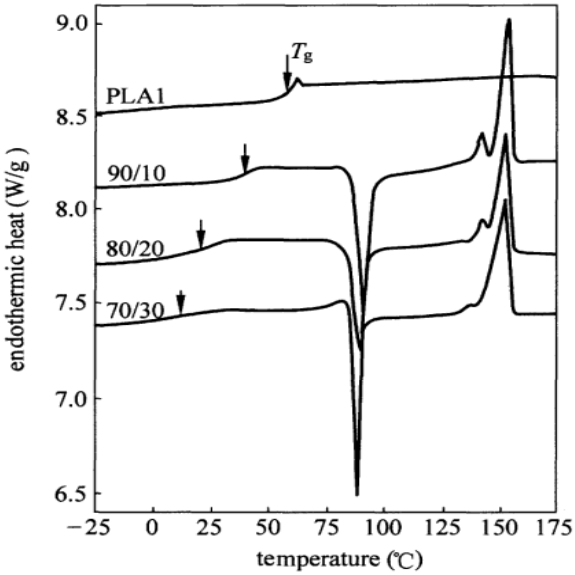


Abbildung 2–35: Kalorisches Verhalten von PLA und den Blends mit PEG – Quelle: **(138)**

Abbildung 2–35 hingegen zeigt die Aufheizkurven eines reinen PLA-Typs und deren Blends mit einem Polyethylenglycol (PEG). In dieser Abbildung ist die gute Mischbarkeit der beiden Materialien zu erkennen, da es bei einem Glasüberganspunkt bleibt, der sich mit steigendem Blendanteil nur verschiebt. Gleiches gilt für den Schmelzpunkt (138).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die thermische Analyse mittels DSC sowohl für die Untersuchungen zum Pre- als auch zum Post-Consumer Recycling durchgeführt. Dabei beschränkte sich der Einsatz dieser Analysemethode für die Proben zum Pre-Consumer Recycling auf einige ausgewählte Materialien, während im Rahmen der Post-Consumer Untersuchungen von allen Blendtypen aussagekräftige Kurven erstellt wurden. Dabei musste aus Verfügbarkeitsgründen auf zwei unterschiedliche Geräte zurückgegriffen werden, deren Vergleichbarkeit jedoch überprüft wurde (vgl. Abbildung 2–36 und Abbildung 2–37). Für die Erstellung dieser Kurven wurde unextrudiertes (jeweils oben) und 3fach extrudiertes (jeweils unten) PLA einer Analyse mittels DSC auf den beiden verwendeten Geräten unterzogen.

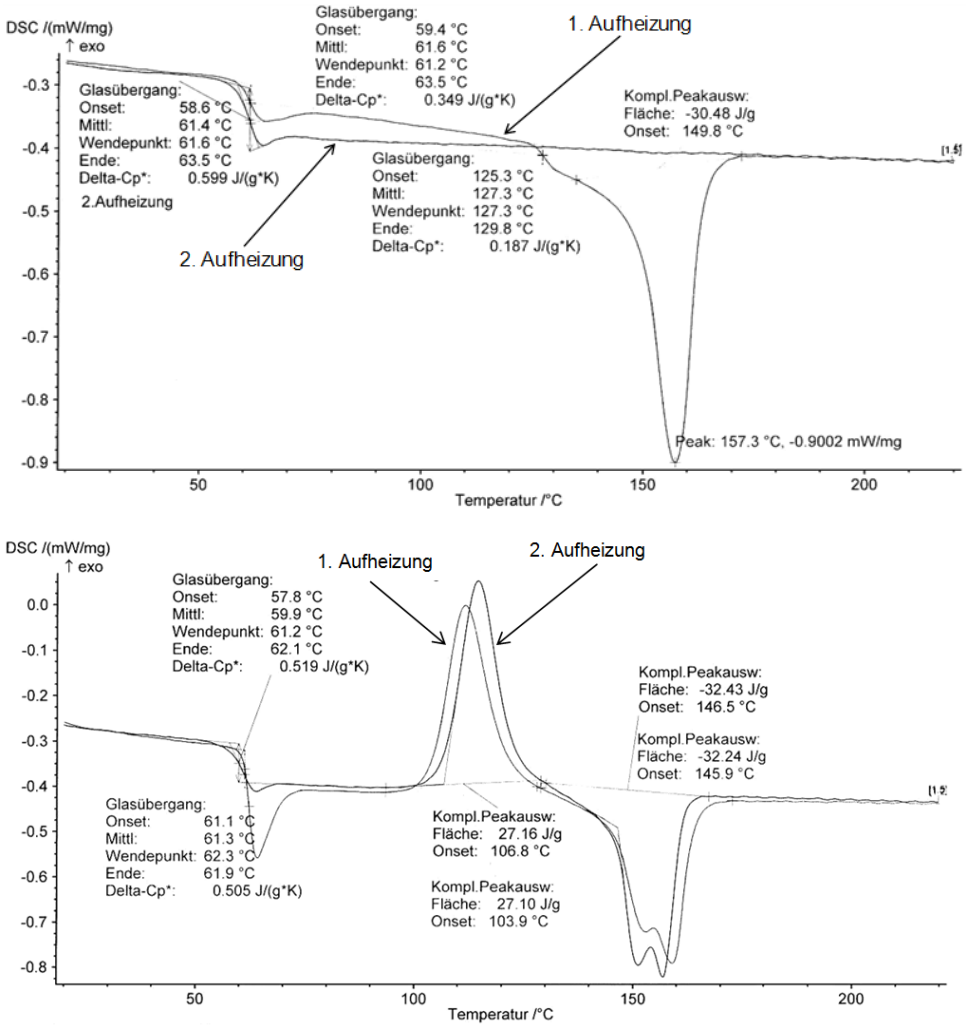
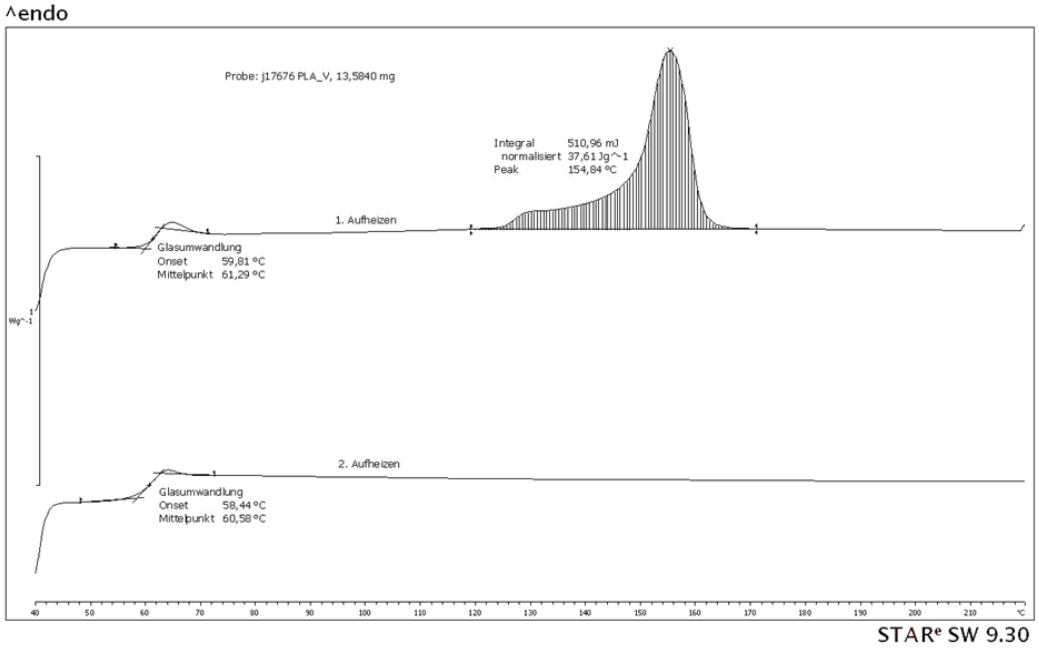


Abbildung 2–36: Kal. Verhalten von PLA – un- (oben) und 3fach extrudiert (unten); Netzsch - Ordinate = Exothermie

Bei der Betrachtung der Kurven fällt zunächst auf, dass die Ausrichtung der jeweiligen thermischen Bereiche unterschiedlich ist. So sinkt bei der erstellten Kurve mittels Netzsch-Gerät (Abbildung 2–36) der Glasübergangsbereich ab, während er bei der erstellten Kurve mittels Gerät von Mettler Toledo (Abbildung 2–37) ansteigt.

Dies ist begründet durch die Ordinaten-Belegung der jeweiligen Diagramme: Während die Ordinate der erstellten Kurven mittels Netzsch-Gerät die Exothermie aufgezeigt, ist bei der erstellten Kurve mittels Mettler Toledo die Endothermie dargestellt. Ist dieser grobe Unterschied erkannt, zeigen die dargestellten Kurven der jeweiligen Proben eine starke Vergleichbarkeit. So liegen die charakteristischen Temperaturen des PLAs in den gleichen Bereich. Des Weiteren geben beide Geräte bspw. für die zweite Aufheizung des unextrudierten PLAs keine ausgeprägte Kristallitschmelztemperatur aus. Eine größere Abbildung dieser vier Einzeldiagramme sind dem Anhang A.5 zu entnehmen.



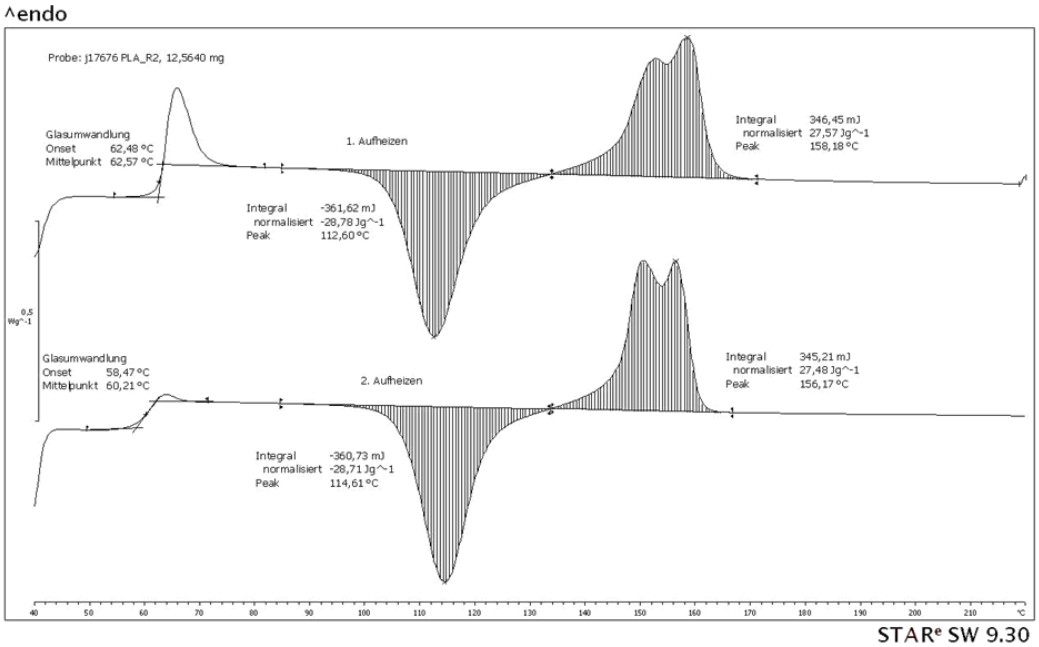


Abbildung 2–37: Kal.Verhalten von PLA – un- (oben) und 3fach extrudiert (unten); Mettler Toledo - Ordinate = Endothermie

Die Tabelle 2-29 zeigt die Parameter der Analyse mittels DSC.

Prüfgerät		**DSC**				
		Hersteller: Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG **Typ:** Netzsch DSC 204F1 **Norm:** ISO 11357 **Heizrate:** 10 $\left[\frac{K}{min}\right]$ **Prüfmaterial:** Granulat (unkond.) **Probenanzahl:** 1		**Hersteller:** Mettler-Toledo GmbH **Typ:** Mettler Toledo DSC823e **Norm:** ISO 11357 (CL-PV01) **Heizrate:** 10 $\left[\frac{K}{min}\right]$ **Prüfmaterial:** Granulat (unkond.) **Probenanzahl:** 1		
		Parameter				
Pre-Consumer Recycling		**Gerät**	**Einwaage [mg]**	**Aufheizung**	**Tempera-turbereich [°C]**	**Tiegel**
PTT Sorona EP Typ 3301 NC010		Mettler-Toledo	~ 14	1	0 - 250	Pan - Al
PLA PLA 3051 D		Netzsch, Mettler-Toledo	~ 15/~ 13	2	0-200	Pan - Al
Bio-PA Akromid S3 1		nicht geprüft				
PHBV ENMAT Y1000P		Mettler-Toledo	~ 10	1	-50 - 200	Pan - Al
thermoplastische Stärke Bioplast GF 106/02		nicht geprüft				
Stärkeblends Mater-Bi YI01G		nicht geprüft				
PLA-Blends Ecovio C2203		nicht geprüft				
Post-Consumer Recycling						
PET Lighter™ C93	PLA PLA 3051 D	Netzsch, Mettler-Toledo	~ 12 - 15 / ~ 10 - 12	1/2	0 - 280	Pan - Al
PS Styron 634, GPPS	PLA PLA 3051 D	Netzsch, Mettler-Toledo	~ 12 - 13 / ~ 9 - 10	1/2	0 - 300	Pan - Al
PE-LD Dow PE-LD 780E	PBAT Ecoflex C1200	Netzsch, Mettler-Toledo	~ 11 - 14/ ~ 9	1/2	-100 - 200	Pan - Al
PE-LD Dow PE-LD 780E	PLA-Blends Ecovio C2203	Netzsch, Mettler-Toledo	~ 13 - 17 / ~ 9 - 10	1/2	-100 - 200	Pan - Al
PE-LD Dow PE-LD 780E	Stärke-blends Mater-Bi YI01G	Netzsch, Mettler-Toledo	~ 10 - 15 / ~ 9 - 11	1/2	-100 - 200	Pan - Al

Tabelle 2-29: Übersicht über die Prüfparameter der thermo-analytischen Untersuchungen; DSC

2.3.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenmikroanalyse (EDX)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zudem an den Proben des Post-Consumer Recyclings zudem eine Untersuchung der Charpy-Bruchfläche mittels REM durchgeführt. Mit dieser Untersuchung soll eine eventuell sichtbare Phasentrennung der hergestellten Blends optisch sichtbar gemacht werden. Diese Untersuchungsmethode wurde auch bei der Analyse der Biopolymere nach einer anaeroben Verstoffwechslung genutzt. Zudem erfolgt im Rahmen der Untersuchung zum Recycling an nicht klar definierbaren Oberflächenstrukturen auch eine Analyse mittels EDX.

2.3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Ein Rasterelektronenmikroskop dient dazu Oberflächenmikrostrukturen bei einer bis zu 10^5fachen Vergrößerung darzustellen. Die Auflösung kann dabei einen Bereich von 1nm erreichen (126).

Für die Mikroskopie mittels REM werden die zu untersuchenden Proben zuvor präpariert und in die Probenkammer überführt. Der Mikroskopiervorgang selbst erfolgt anschließend im Vakuum, um jegliche Wechselwirkungen von Molekülen und Atomen mit der Luft zu unterbinden. Die als Charpy-Bruchstücke vorliegenden Werkstoffe brauchten dabei aufgrund ihrer ständigen Lagerung im Klimaschrank (23 °C, 50 % r. H.) nicht extra getrocknet zu werden. Da allerdings nur Oberflächen abgebildet werden können, die leitend sind, werden die Kunststoffproben vor der Untersuchung mittels REM mit einem dünnen leitfähigen Film (hier Gold-Palladium) mittels Besputterung überzogen.

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Probenbruchstücke der Charpy-Messung der reinen und kontaminierten Werkstoffe zum Post-Consumer Recycling von Biopolymeren untersucht. Da die untersuchten Folienwerkstoffe (die jeweiligen PE-LD Kontaminationen) allerdings bei Normklima mittels Charpy-Kerbschlagzähigkeit nicht sicher zu brechen waren, erfolgte bei diesen Proben vor einem Bruch die Klimatisierung bei -20 °C. Da hier das reine PBAT (Ecoflex C1200) immer noch nicht zu brechen war, erfolgt speziell für dieses Material die Erzeugung des Gefrierbruches durch flüssigen Stickstoff (-196 °C). Die so erzeugten Bruchstücke wurden anschließend bis zu ihrer Messung im Normklima gelagert. Die Untersuchung selbst erfolgte mit dem REM EVO 60 der Firma Carl Zeiss AG.

2.3.6.2 Röntgenmikroanalyse (EDX)

Mit Hilfe einer energiedispersiven Röntgenanalyse EDX ist es möglich, die Elemente einer Probe genau zu bestimmen. Dazu müssen Röntgenstrahlen von der Probe emittiert werden, was durch einen Beschuss der Atome im Material mit Elektronen erreicht werden kann. Dadurch werden die einzelnen Atome instabil und geben eine für das jeweilige Element spezifische Röntgenstrahlung ab.

Die EDX-Analyse erfolgt im Rahmen der REM-Untersuchung mit Hilfe eines Detektorkristalls im REM. Dieser wandelt die emittierte Röntgenstrahlung in elektrische Ladung um, die proportional zur Röntgenstrahlung ist und somit Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung der Probe zulässt. Diese wiederum wird in Spannung umgewandelt, die durch einen Impulsprozessor zu Spannungsimpulsen wird. Den Impulsen werden anschließend jeweils Werte zugeordnet, deren Zahl den Peaks im EDX-Spektrum entspricht. Dies zeigt die Signalstärke in Bezug auf die Energie der Röntgenstrahlen in Form von Peaks, die aufgrund von Elektronenanzahl und den dazugehörigen Hüllen charakteristisch für jedes Element sind (139).

In dieser Arbeit wurde die EDX-Analyse ausschließlich im Rahmen der Post-Consumer Recycling Untersuchungen für nicht identifizierbare Partikel unterschiedlicher Blends genutzt, die bei der REM-Untersuchung der Folienwerkstoffe (die jeweiligen PE-LD Kontaminationen) festgestellt wurden. Hierzu wurde ebenfalls das REM EVO 60 der Firma Carl Zeiss AG verwendet.

2.4 Verstoffwechselbarkeit zu Biogas

Bisher wurde die anaerobe Vergärung von Biopolymeren als Entsorgungsoption kaum betrachtet. Daher soll in dieser Arbeit eine grundlegende Untersuchung dieser Entsorgungsoption für biologisch abbaubare und kompostierbare Werkstoffe erfolgen. Dafür werden drei verschiedenen Verfahren angewandt.

Zunächst sollte mittels des so genannten ORGA-Test (Oberhausen-Rostock-Göttinger Aktivitätstests) in Anlehnung an die VDI 4630 eine Überprüfung der generellen Vergärbarkeit von Biopolymeren in 0,5 l-Laborfermentern durch Inokulen kommerzieller Biogasanlagen erfolgen. Dabei wurde sowohl eine Vorbehandlung der Biopolymere als auch eine Veränderung der Biogasprozessparameter untersucht. So wurde bei Erstgenanntem zwischen einer mechanischen und thermischen Vorbehandlung unterschieden, während bei der Veränderung der Parameter ein Austausch des mesophilen Inokulums (bei einer Temperatur von 38 °C) durch ein thermophiles (bei 52 °C) erfolgte (vgl. Kapitel 2.4.2). Die potentiell am besten verstoffwechselbaren Werkstoffe wurden anschließend mittels des so genannten GRW-Test (Göttinger-Rostocker-Wahlstedter Biogasertragstests) einer weiteren, ausschließlich mesophilen Untersuchung in 60 l-Laborfermentern unterzogen, bei der neben der Verstoffwechselbarkeit und der allgemeinen Gasmenge auch die Biogaszusammensetzung festgestellt werden kann. Hierbei wurde gemäß VDI 4630 ein Inokulum einer kommunalen Kläranlage verwendet (vgl. Kapitel 2.4.3). Zusätzlich wurden einige der auch oder nur als Folie vorliegenden Werkstoffe einer anaeroben Verstoffwechlung im Bypass-System einer konventionellen Biogasanlage unterzogen, um einen Abbau unter annähernd realen Bedingungen zu simulieren (vgl. Kapitel 2.4.4).

Abbildung 2–38 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Untersuchungen. Zu diesen erfolgte zudem eine zusätzliche Analyse an einigen ausgewählten vergorenen und unvergorenen Proben. Zu diesen Analysen zählt sowohl eine generelle chemische Analyse einiger ausgewählter Biopolymere mittels GPC und DSC als auch eine Untersuchung der Oberflächenveränderung durch Enzyme nach der Vergärung mittels REM. Außerdem wurde bei der Untersuchung mittels GWR-Test zusätzlich eine Analyse des gewonnenen Biogases vorgenommen und der tatsächliche Methan-Gehalt festgestellt.

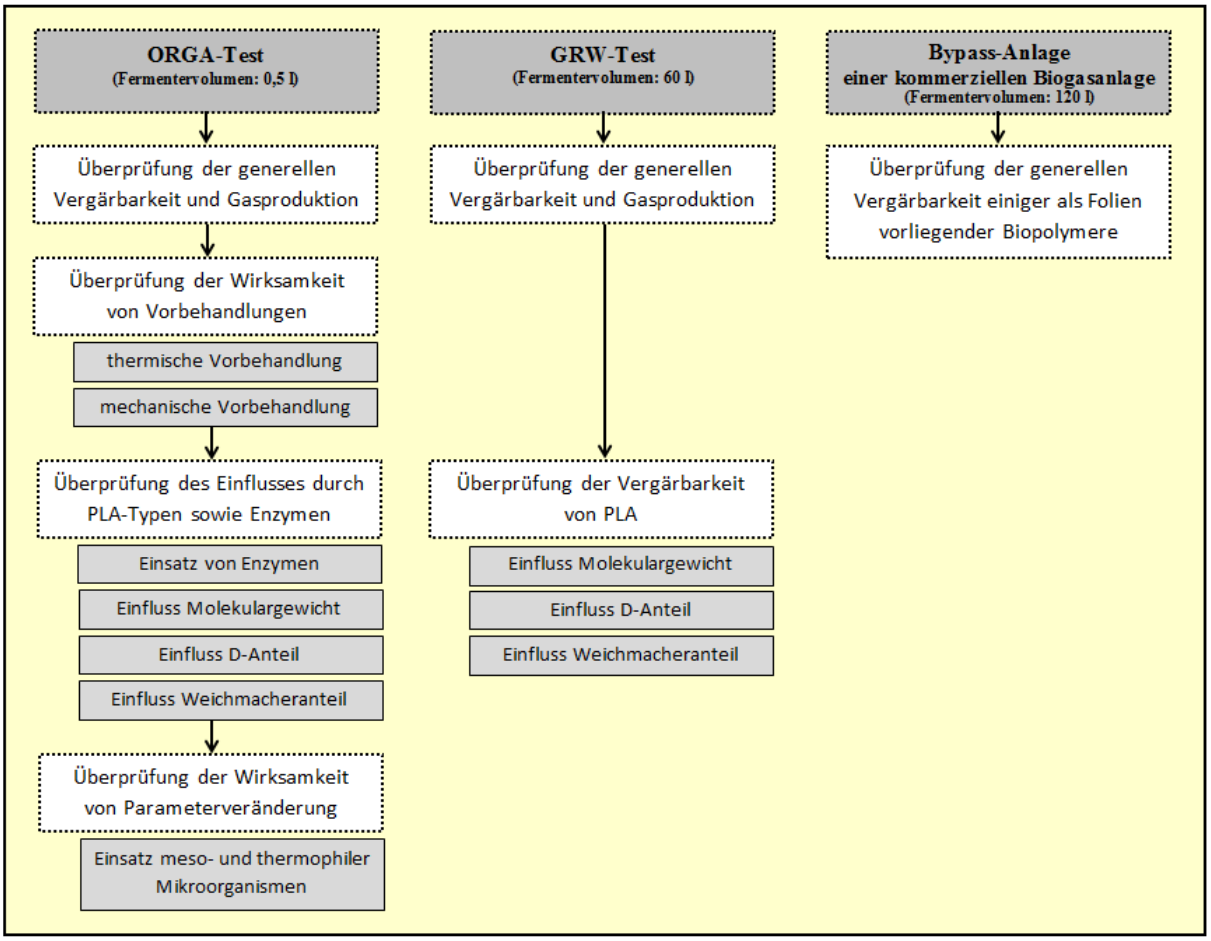


Abbildung 2–38: Darstellung der Untersuchungen zur anaeroben Verstoffwechslung von Biopolymeren

2.4.1 Materialauswahl

Ähnlich dem Recycling werden auch für die Untersuchung der anaeroben Vergärbarkeit ausschließlich Biopolymere kommerziell verfügbarer Typen unterschiedlicher Werkstoffbasis untersucht. Allerdings wurden nur Werkstoffe ausgewählt, deren biologische Abbaubarkeit oder Kompostierbarkeit nachgewiesen bzw. zertifiziert ist. Deren genaue Bezeichnungen und Angaben zum Hersteller sind der Tabelle 2-30 zu entnehmen. Um zudem auch den Einfluss von Vorbehandlungen zu untersuchen erfolgte neben der thermischen Vorbehandlung (1h, 70 °C), auch eine mechanische Vorbehandlung.

Dabei erfolgte die thermische Vorbehandlung angelehnt an die Hygienisierungsverordnung von Substraten tierischen Ursprungs oder Lebensmitteln. Diese gibt gemäß der Richtlinie 1774/2002 vor, die Substrate mindestens eine Stunde bei 70 °C zu erhitzen (140).

Im Rahmen der mechanischen Vorbehandlung wurden die zu untersuchenden Biopolymergranulaten zu Pulver zermahlen, um den Einfluss der Oberflächenvergrößerung auf die anaerobe Verstoffwechslung zu überprüfen. Dies erfolgte in der vorliegenden Arbeit mit einer Kryo-Kugelmühle. Bei der Mahlung mittels Kugelmühle werden sowohl das Mahlgut als auch die Mahlkörper (Kugeln) durch Bewegung der gesamten Mühle bzw. ausschließlich der Mühlenfüllung (durch bspw. Rühren) bewegt. Dabei findet die Beanspruchung des zu mahlenden Gutes zwischen den Mahlkörpern untereinander und zwischen den Mahlkörpern und Mahlraumwänden statt. Da hier jedoch die Zerkleinerung des Mahlgutes ausschließlich durch Stoß- und Prallbeanspruchungen erfolgt, sollten diese spröde vorliegen (141). Daher wurden die zu untersuchenden Werkstoffe vor der Mahlung für 48 h bei -18 °C gelagert. Für die Mahlung selbst wurde einen Kryo-Kugelmühle der Fa. Retzsch mit der Bezeichnung SM 2000 genutzt, wobei auf eine zusätzliche Kühlung mittels flüssigen Stickstoffs verzichtet werden konnte. Für eine gleichmäßige Größenverteilung der gemahlenen Partikel wurde zudem ein Sieb der Maschenweite von 1 mm verwendet. Abbildung 2–39 und Abbildung 2–40 zeigt das gleichmäßig gemahlene Granulat zweier unterschiedlicher Biopolymere (PVOH und PLA).

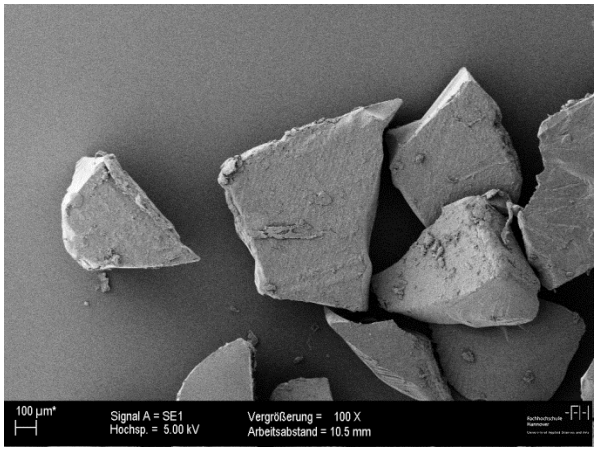


Abbildung 2–39: REM-Aufnahme des gemahlenen PVOH (Mowiol 5-88); 100fach

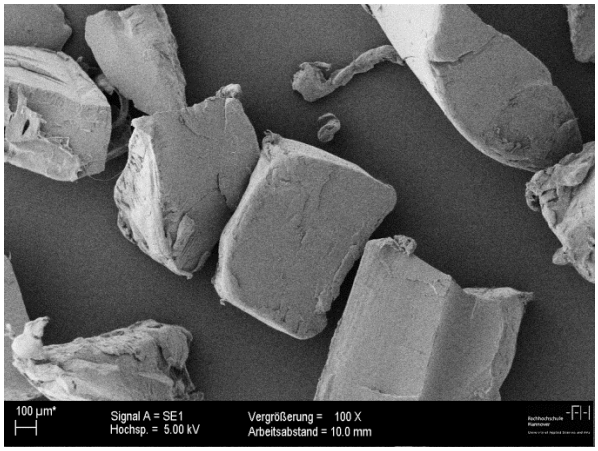


Abbildung 2–40: REM-Aufnahme des gemahlenen PLA (PLA 4032); 100fach

Neben der Auswahl der zu untersuchenden Werkstoffe muss allerdings auch eine Auswahl des einzusetzenden Impfmaterials (Mikroorganismen) erfolgen: So wurden für die verschiedenen ORGA-Tests sowohl mesophile als auch thermophile Mikroorganismen aus Biogasanlagen der näheren Umgebung Rostocks eingesetzt. Sowohl diese teilweise unter Umständen unterschiedlichen Inokulen als auch die natürlichen Veränderungen des jeweiligen Impfstammes über die Zeit haben einen geringen Einfluss auf die entstehende Biogasmenge. Diesen gilt es zwar zu verhindern, jedoch konnte in den durchge-

führten Untersuchungen festgestellt werden, dass der Einfluss sehr gering und daher als Faktor nahezu vernachlässigbar ist. Für die Untersuchung mittels der GWR-Tests wird nach VDI 4360 ein unbehandelter Faulschlamm der kommunalen Kläranlage Rostock eingesetzt (vgl. Kapitel 2.4.3.2).

Biopolymer	Hersteller	Handelsname	Biogas						
			ORGA					GWR	Bypass
			G	P	tV	E	tB		
Polyester (PBS)	Mitsubishi Chemicals	GS PLA AD92W	x	x			x	x	
Polyvinylalkohole (PVOH)	Kuraray Co. Ltd.	Mowiol 5-88	x	x	x		x	x	
Polycaprolacton (PCL)	Polyfea	Caprowax P 6002	x		x			x	
Polycaprolacton (PCL)	Polyfea	Caprowax P 6006	x		x			x	
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 3001 D	x	x		x	x	x	
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 3051 D	x				x		
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 3251 D	x	x	x	x		x	
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 4032 D	x	x		x	x	x	
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 4060 D	x	x		x	x	x	
Celluloseregenerate	Innovia Films Ltd.	NatureFlex 30NE	x						x
Derivate der Cellulose	Mazzucchelli 1849 S.p.A.	Biocellat 6V-30-S Natur T1807	x		x			x	
thermopl. Stärke	BIOTEC	Bioplast GF 106/02	x	x	x		x		
Celluloseblends	FKuR Kunststoff GmbH	Biograde C 7500 CL	x		x			x	
Stärkeblends	BIOTEC	Bioplast GS 2189	x					x	
Stärkeblends	Cereplast Inc.	Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)	x	x			x	x	
Stärkeblends	Novamont S.p.A.	Mater-Bi NF01U	x					x	x
PLA-Blends	BASF SE	Ecovio C2224	x	x			x		x
PLA-Blends	FKuR Kunststoff GmbH	Bio-Flex F 1130	x	x			x	x	x

G = Granulat bzw. Folie (Celluloseregenerat), P = Pulver, tV = thermische Vorbehandlung, E = Enzymzugabe, tB = thermophile Behandlung

Tabelle 2-30: Übersicht über die für die anaerobe Verstoffwechslung untersuchten Biopolymere

Neben dem jeweiligen Impfmaterial und dem zu überprüfenden Substrat (Biopolymere) wird sowohl beim ORGA- als auch GWR-Test zudem ein „synthetisches Standardsubstrat“ zugefügt. Dieser Standard besteht aus einer definierten Mischung von Cellulose, Glukose, Stärke, Harnstoff und Phosphat und kann auch als „synthetische Maissilage“ bezeichnet werden (genaue Zusammensetzung

siehe Anhang A.6). Diese Zugabe erfolgt, um eine potentielle Zusammensetzung des üblicherweise in Biogasanlagen auftretenden Substrates zu simulieren (Biopolymere würden bei einer Übertragung in die Praxis dem eigentlichen Substrat ausschließlich beigemischt) und die Aktivität der Mikroorganismen zu steigern.

In beiden Methoden wird außerdem die mittlere Biogasproduktion dieser Standardsubstanz (Inokulum mit Standardsubstanz, ohne Biopolymer-Substrat) bzw. eines „Nullversuches" (Inokulum ohne Standardsubstanz und Biopolymer-Substrat) ermittelt, um die Aktivität des Inokulums zu kontrollieren. Dessen natürliche Schwankung liegt in der Regel zwischen 4-5 %. Für die Bewertung der Biogasproduktion der eingesetzten Biopolymere wird vom ermittelten Gesamtgasertrag anschließend der gemittelte Gasertrag von Standardsubstanz und Nullversuch abgezogen (2).

Des Weiteren wird in einem Versuch die Verstoffwechslung im mesophilen Inokulum mit Enzymzusatz untersucht. Als Enzym wurde dabei ein Standardprodukt der Fa. Schaumann Bioenergie mit der Bezeichnung BC.zym^{m} eingesetzt, das hauptsächlich aus Zellulasen und Hydrolasen zusammengesetzt ist (siehe auch das Datenblatt des eingesetzten Enzyms im Anhang A.7).

Tabelle 2-30 zeigt die untersuchten Biopolymere und die durchgeführten Untersuchungen.

2.4.2 ORGA-Test

2.4.2.1 Grundlagen

Die prinzipielle anaeroben Vergärbarkeit von Biopolymeren wurde als modifizierte Variante des Oberhausen-Rostock-Göttinger Aktivitätstests (ORGA-Test) untersucht. Dieser Test wurde ursprünglich für eine vergleichende Quantifizierung der biologischen Aktivität von NaWaRo-Biogasfermentern entwickelt und ist im Rahmen eines Forschungsprojektes eines Forschungsverbundes u. a. an der Universität Rostock entwickelt worden (142). Das Verfahren ist anerkannt und befindet sich derzeit in der Weiterentwicklung.

Dabei erfolgen die Untersuchungen durch eine zeitlich hoch aufgelöste Messung des Umsatzes des oben definierten Substrats unter standardisierten Randbedingungen. Aus diesem Umsatz lassen sich so differenziertere Aussagen über den Zustand der Fermenterbiologie ableiten als dies mit der alleinigen Ermittlung des Biogaspotenzials (klassischer Batch-Test) möglich wäre (142), da bei diesem Verfahren nicht der Biogasertrag und seine Zusammensetzung untersucht sondern vor allem eine vergleichende Quantifizierung der Abbauleistung im Fermenter dargestellt werden kann. Dabei wurde im Rahmen dieser Arbeit das Gas Production System der Firma ANKOM eingesetzt, welches auf der Messung des Druckanstiegs in einem konstanten Volumen bei konstanter Temperatur beruht (142).

Dazu werden druckfeste Gärgefäße (Abbildung 2–41) in einem Wasserbad temperiert und der Inhalt mittels Magnetrührer einmal täglich durchmischt. Neben den Gärgefäßen besteht dieses System zudem aus aufgesetzten Messmodulen, in denen sich neben dem Spülanschluss und einem Drucksensor auch ein Druckentlastungsventil befindet (142). Während durch den Spülanschluss nach dem Verschließen des Gärgefäßes vor Messungsbeginn der Kopfraum mit Stickstoff inertisiert wird, erfasst der Drucksensor den aktuellen Druck im Gasraum, der drahtlos an die Auswertungssoftware übermittelt wird. Diese berechnet unter Berücksichtigung des aktuellen Luftdrucks den Druckanstieg für jedes einzelne Modul (142). Durch das Entlastungsventil ist es möglich den Gesamtdruck im Gärgefäß zu begrenzen. Dabei wird beim Erreichen des eingestellten Enddrucks – der Maximaldruck kann durch die Software für jedes Modul im Bereich 0 bis 100 kPa frei eingestellt werden – das Entlastungsventil für lediglich 250ms geöffnet. Dadurch kann der Gültigkeitsbereich der allgemeinen Gasgleichung sichergestellt und der potentielle Fehler durch die zunehmende Löslichkeit der Gaskomponenten (insb. CO_2 und H_2S) sehr klein gehalten werden (142). Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2–42 dargestellt.

Der Versuch ist beendet, wenn das nach VDI 4630 festgelegte Abbruchkriterium erreicht ist (52). Dieses richtet sich nach der täglich gebildeten Biogasmenge und ist erreicht, wenn die tägliche Biogasrate nur noch 1 Vol.-% des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Biogasvolumens beträgt. Dies ist bei diesem Verfahren in der Regel nach 5 - 7 Tage der Fall.

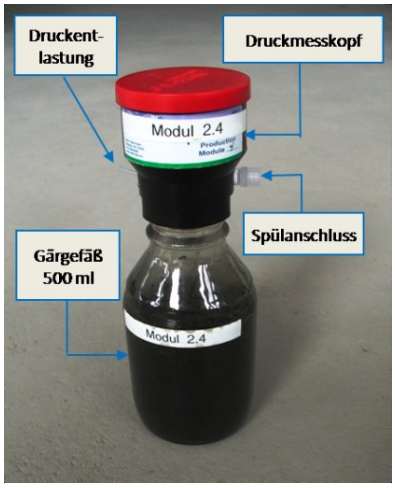


Abbildung 2–41: Gärgefäß ORGA-Test - Quelle: **(142)**

Abbildung 2–42: Versuchsgefäße mit aufgesetzten Messmodulen, Wasserbad und PC. Im Vordergrund drei Module auf dem Magnetrührer - Quelle: **(142)**

2.4.2.2 Versuchsdurchführung

Anders als bei der ursprünglichen Verwendung des ORGA-Tests war in der vorliegenden Arbeit das zugegebene Substrat (Biopolymer) Gegenstand der Untersuchung. Die Einwaage des Inokulums be-

trug dabei 15 g_{oTM}. Das entspricht ca. 300 g je Messung. Um die Rührfähigkeit mittels Magnetrührer zu gewährleisten, kann dieses Material zusätzlich mit Reinwasser verdünnt werden. Die Einwaage der Biopolymerprobe erfolgte gemäß der VDI-Richtlinie 4630 anhand des Quotienten der organischen Trockensubstanz (oTS) des Substrates und des Inokulums. Das ergibt je Ansatz Inokulum (300g) 6 g des zu untersuchenden Materials (Biopolymer).

Für die Untersuchungen werden Gärgefäße mit 500 ml Nennvolumen verwendet. Je Versuch werden mehrere Proben parallel angesetzt (Dreifachbestimmung, n = 3). Der oben bereits beschriebene Nullversuch zur Bestimmung des Eigengasanteils des Inokulums sowie die Untersuchung des Standardsubstrates bekannter Zusammensetzung und mit bekanntem Gasertrag als Kontrollversuch wurden ebenfalls in dreifacher Wiederholung ausgeführt. Somit ergeben sich folgende Ansätze:

- Nullprobe: Fermenterprobe (Inokulum)
- Kontrolle: Fermenterprobe (Inokulum) + Standardsubstrat
- weitere Ansätze: Fermenterprobe (Inokulum) + Standardsubstrat + Biopolymer

Jedes Gärgefäß wurde mit dem dazugehörigen Messmodul verschlossen, inertisiert und in das beheizte Wasserbad (38 °C für die mesophilen Untersuchungen, 52 °C für die thermophile Untersuchung) gestellt. Die Datenaufzeichnung wurde mit einer Verzögerung von 10 min gestartet, um Gasausdehnungseffekte nicht mit zu erfassen. Der Gasertrag wurde anschließend unter Berücksichtigung der Nullversuche auf das kg_{oTM} bzw. g_{oTM} des eingesetzten Substrats berechnet und als Summenkurve dargestellt.

Aufgrund der Möglichkeit, die Gasbildung in hoher zeitlicher Auflösung messen zu können, konnte innerhalb der Versuchsdauer bereits eine Aussage über die potentielle Gasbildung der Probe getroffen werden. Die mitgeführten Untersuchungen zum Vergleich und zur Überprüfung des Inokulums erlaubten zudem eine generelle Aussage über die anaerobe Verstoffwechselbarkeit von Biopolymeren.

2.4.3 GRW-Test

2.4.3.1 Grundlagen

Um neben der Verstoffwechselbarkeit und der allgemeinen zu erwartenden Gasmenge bei der anaeroben Verstoffwechslung von Biopolymeren auch die potentielle Biogaszusammensetzung feststellen zu können, erfolgt eine Untersuchung mittels des Göttinger-Rostocker-Wahlstedter Biogasertragstests (GRW-Test). Dieser Test wurde ursprünglich entwickelt, um Biogas- und Methanerträge ver-

schiedener Substrate abschätzen zu können und ist eine Weiterentwicklung der in der VDI-Richtlinie 4630 empfohlenen Methode „Gasvolumenmessung mittels Folienbeutel“ (52), (143).

Dabei erfolgt die Inkubation des Substrates sowie die quantitative und qualitative Beurteilung des anfallenden Biogases getrennt voneinander (52). Während die anaerobe Verstoffwechslung in Batchfermentern durchgeführt wird, wird das entstehende Biogas in Folienbeuteln gespeichert und periodisch entleert (vgl. auch Abbildung 2–43) (143). Zusammensetzung und Volumen des Biogases wird dabei an einer Gasmessstation analysiert. An dieser wird die Gasmenge mit einem Trommelgaszähler gemessen. Dieser misst zeitgleich Gastemperatur und Absolutdruck, um den tatsächlichen Ertrag (unter Normbedingungen) zu berechnen. Die Ermittlung der Gasqualität erfolgt mit einem zusätzlichen Biogas-Analysegerät. Dabei werden Stoffe wie CH_4 und CO_2 mittels Infrarot-Fotometrischer Messung und Stoffe wie H_2S und O_2 durch elektrochemische Sensoren ermittelt (52), (143).

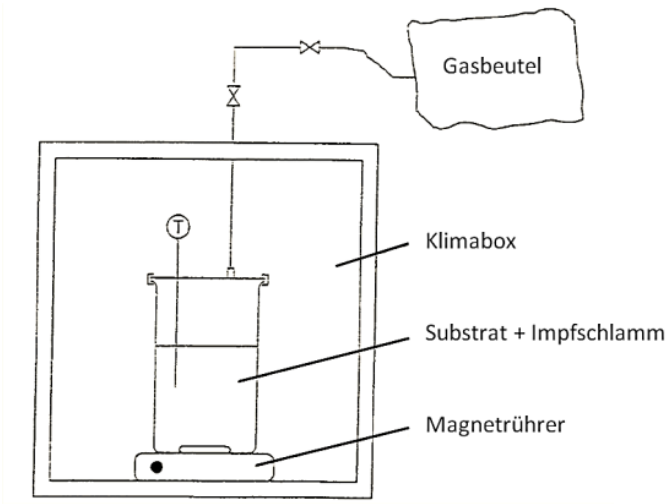


Abbildung 2–43: Gasvolumenmessung mittels Folienbeutel - Quelle: **(143)**

Die genutzte Versuchsanlage arbeitet dabei mit Batch-Fermentern mit einem Bruttovolumen von 60 l (Nettovolumen 40 - 50 l), die mittels Magnetrührer einmal pro Arbeitstag für 3 min durchgemischt werden. Diese Magnetrührer und die dazugehörigen Stäbe sind für den Technikumsmaßstab ausgelegt, so dass eine homogene Vermischung gewährleistet ist (52). Die jeweiligen Ansätze werden dabei nach der oben bereits beschriebenen Methode gewählt.

Die Fermentation erfolgt als 3fach Ansatz (n = 3) in einem Klimaraum, der über eine Umluftheizung mit Temperaturregelung die mesophile Solltemperatur von 37 °C (± 2 °C) erreicht, bis das – wie im ORGA-Test beschrieben – nach VDI 4630 festgelegte Abbruchkriterium erreicht ist (52). Die Versuchsdauer beträgt ca. 3 - 4 Wochen (143).

2.4.3.2 Versuchsdurchführung

Gemäß der VDI 4630 wird als Inokulum unbehandelter Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage genutzt. Dieser wird 7-10 Tage vor Versuchsbeginn bereits bei Fermentationstemperatur gelagert. Für die Nutzung wird dieses Inokulum homogenisiert und ca. 15 kg davon mit Luftsauerstoff in die Batch-Behälter gefüllt.

Wie bereits oben beschrieben wird auch hier das Mischungsverhältnis zwischen Inokulum und Substrat anhand der VDI-Regelung über die organische Trockensubstanz der einzusetzenden Parameter ermittelt. Für die Untersuchung der eingesetzten Biopolymere ergibt sich damit eine Probenmenge von ca. 300 g pro Batch-Fermenter. Auch hier erfolgt nach dem Verschließen der Fermenter eine Inertisierung mittels Stickstoff, bis die maximal zulässige Sauerstoffkonzentration von < 1 Vol.-% erreicht ist (52).Das während der Versuchsdurchführung entstehende Gas wird in einen gas- und diffusionsdichten Folienbeutel (170 l) aufgefangen, der einmal pro Arbeitstag entleert wird. Dazu werden Fermenter und Gasbeutel voneinander getrennt und luftdicht geschlossen, um den Inhalt des Beutels analysieren zu können (52). Ermittelt werden neben dem Gasvolumen vor allem die Gaszusammensetzung (CH_4, CO_2, H_2S, O_2), wobei die Messung der Sauerstoffkonzentration ausschließlich zur Kontrolle der Dichtigkeit des Fermenters und Gasbeutels dient. Das Gasvolumen wird als Normvolumen (273 K, 1013 hPa) dargestellt.

Zur Bestimmung des Biogasertrages von Biopolymeren wird auch in diesen Batch-Untersuchungen eine Ermittlung des Nullproben-Gasertrages vorgenommen. Hier wird der Mittelwert des entstandenen Gases von dem Gesamtgasertrag des Substrates abgezogen. Zusätzlich muss aufgrund der längeren Laufzeit der Versuche eine Regelung für die Beurteilung der Gaserträge an Wochenenden getroffen werden. Dazu wird für die Beurteilung von Tagen, an denen keine Analyse des Gasertrages erfolgen kann (Samstag sowie Sonn- und Feiertagen), der Gasertrag des anschließende Messtages (bspw. Montag) durch die Anzahl der Tage an denen nicht gemessen wurde inkl. dem aktuellen Tag geteilt.

2.4.4 Untersuchung in der Bypass-Anlage einer kommerziellen Biogasanlage

2.4.4.1 Grundlagen

Um den Abbau von Biopolymeren unter annähernd realen Bedingungen zu untersuchen wurden im Rahmen dieser Arbeit einige der auch oder nur als Folie vorliegenden Werkstoffe einer anaeroben Verstoffwechslung im Bypass-System einer konventionellen Biogasanlage unterzogen. Als Biogasanlage diente dabei die der Raiffeisen Agil Leese eG (RWG), in der im mesophilen Bereich (T = 40,9 °C) kontinuierlich nassfermentiert wird und in der ausschließlich Bioabfälle als Substrat verwendet

werden. Dabei erfolgt die Co-Fermentation mit verschiedenen Rückständen und Nebenprodukten aus der (Lebensmittel-)Industrie, sodass von einer Entsorgungsanlage gesprochen werden kann.

Da es in einer kontinuierlichen Verfahrensweise keine Möglichkeit gibt, Materialen in den Prozess zu geben und in verschiedenen Zeitabständen wieder herauszuholen ohne den normalen Betrieb zu beeinträchtigen, wurde für diesen Versuch ein Bypass-System eingesetzt. Dazu wurde ein umgebautes Spannringdeckelfass mit einem Fassungsvermögen von 120 l verwendet, das durch einen Zulauf über Rohre mit der Biogasanlage verbunden ist und in das Substrat aus der Biogasanlage in dieses System eingeleitet wurde. Dabei dient ein Kugelhahn als Absperrorgan. Als weitere Rohrleitung führte ein Ablauf aus diesem Nebenstrom-Fermenter in einen Auffangbehälter. Die notwendige anaerobe Bedingung im Nebenstrom-Fermenter konnte dabei gewährleistet werden. zudem wurde auf dem Fassdeckel ein Anschluss für Druckluft montiert, die mittels Kompressor eingeleitet wurde. Mit Hilfe dieser Druckluft wurde zum Austausch des Substrates das auszutauschende Material durch das Auslaufrohr in den Auffangbehälter gepresst.

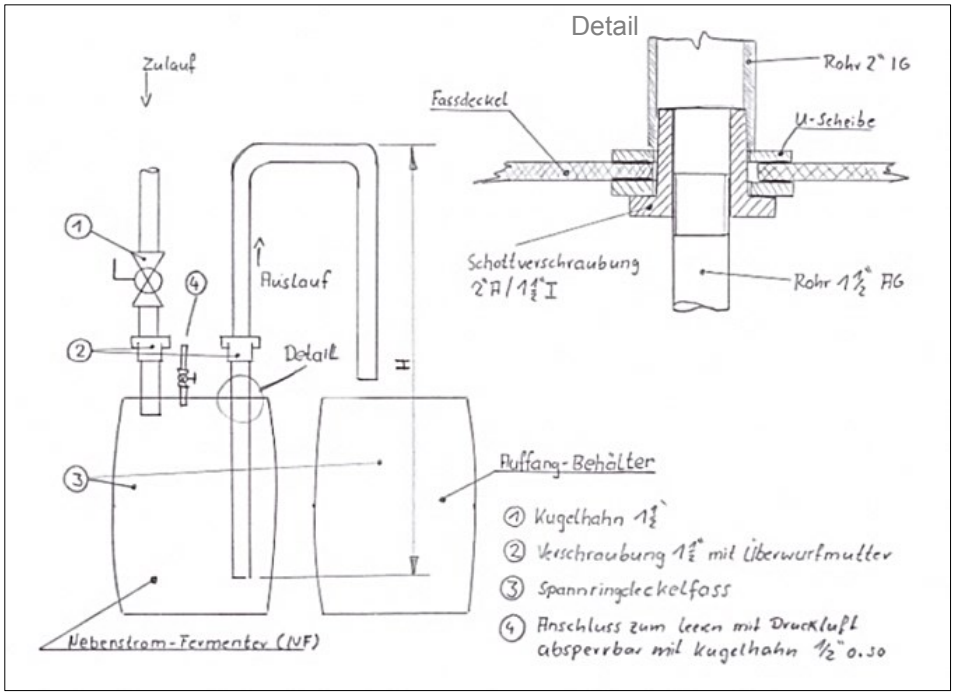


Abbildung 2–44: Technische Skizze zum Versuchsaufbau - Quelle: **(144)**

Abbildung 2–44 zeigt den Versuchsaufbau als technische Skizze. Die in dieser Abbildung dargestellte Schottverschraubung (s. Detail oben rechts) brauchte nicht eingesetzt zu werden, da zwei Schellen ausreichten, um die Rohre auf dem Fassdeckel zu befestigen. Damit kein Sauerstoff eintreten konnte, wurden die Verbindungsstellen zusätzlich mit Dichtungsmaterial verschlossen.

Abbildung 2–45: Versuchsaufbau der Bypass-Anlage

Abbildung 2–45 zeigt eine Gesamtübersicht des Versuchsaufbaus. Auf der linken Seite ist der Anschluss zur Biogasanlage zu erkennen. Das Zulaufrohr führt in den Nebenstrom-Fermenter, der von einer Isolierung umschlossen ist. Das zweite Rohr auf dem Fassdeckel entspricht dem Auslaufrohr, das in den Auffangbehälter führt.

Im Rahmen dieser Untersuchung lag der Fokus ausschließlich auf der Abbaubarkeit der zu untersuchenden Folien. Deshalb ist in dem Versuchsaufbau keine Vorrichtung vorhanden, um potenzielles Biogas aufzufangen. Da der Nebenstrom-Fermenter jedoch vollständig gefüllt ist und somit ein Kopfraum zur Gasproduktion fehlt, ist es den Mikroorganismen nicht möglich Biogas zu produzieren. Damit das System allerdings trotz der unterdrückten Biogasproduktion aufrechterhalten werden konnte, musste – wie bereits oben angedeutet – das Substrat einmal täglich ausgetauscht werden. Das ausgetauschte Material gelangte anschließend zurück in die Vorgrube der Biogasanlage und wurde der Biogasanlage erneut zugeführt.

2.4.4.2 Versuchsdurchführung

In der vorliegenden Arbeit wurden die zur Verfügung stehenden Folienwerkstoffe sowohl flächen- als auch gewichtsbezogen untersucht. Dabei kann bei dieser Untersuchungsmethode das Abbauverhalten vor allem durch die flächenbezogene Analyse beurteilt werden, während mit der gewichtsbezogenen Untersuchung ausschließlich ein weiterer Anhaltspunkt über die Abbaubarkeit der Folien gewonnen werden kann. So können anhand der optischen Analysen der flächigen Proben aussagekräftige Aussagen über das Abbauverhalten getroffen werden, während die Beurteilung des Gewichtes nach der Vergärung aufgrund von Substratanhaftungen sehr Fehler behaftet sein kann.

Für die flächenbezogene Analyse wurden dazu die Folienwerkstoffe auf eine Größe von 8 x 15 cm zugeschnitten und das Verhalten während der anaeroben Behandlung überprüft. Bei der gewichtsbezogene Untersuchung erfolgte ein individueller Zuschnitt je Material. Dabei wurden zwei exakt gleich große Stücke ausgeschnitten und ausgewogen. Ein Folienstück wurde anschließend der Vergärung zugeführt und nach der Behandlung die Gewichtsänderung zum zweiten Folienabschnitt überprüft. Tabelle 2-31 zeigt die eingesetzten Werkstoffe mit ihren Folienstärken.

Biopolymer (Folie)	Hersteller	Handelsname	Materialstärke [µm]
Celluloseregenerate	Innovia Films Ltd.	NatureFlex 30NE	19
Stärkeblends	Novamont S.p.A.	Mater-Bi NF01U (Folie: NF803)	25
PLA-Blends	BASF SE	Ecovio C2224	30
PLA-Blends	FKuR Kunststoff GmbH	Bio-Flex F 1130	25

Tabelle 2-31: Materialstärke der eingesetzten Biopolymerfolien

Anschließend wurden die vorbereiteten Folien in je einen In-Sacco-Beutel (sog. Forage bags der Gesellschaft für Analysentechnik HLS) mit einer Maschenweite von 50 µm bei einer Größe von 10 x 20 cm gefüllt. Alle zehn Beutel wurden anschließend gleichzeitig in den Nebenstrom-Fermenter gehängt. Abbildung 2–46 zeigt den Versuchsaufbau im Nebenstrom-Fermenter.

Abbildung 2–46: Proben im Nebenstrom-Fermenter vor der Substratzufuhr

Für die Untersuchung der Folien wurden diese in regelmäßigen Abständen aus dem Fermenter genommen und untersucht. Dafür wurde zunächst der Nebenstrom-Fermenter entleert und die In-Sacco-Beutel von der Edelstahlleiste abgenommen. Diese und ihr Inhalt wurden anschließend mit Wasser abgespült. Dazu wurden die Folienabschnitte aus den Beuteln herausgenommen und in einem Sieb mittels Wasser möglichst vollständig vom Substrat entfernt. Im Anschluss daran wurden die Materialien zum Trocknen auf ein Tuch ausgelegt, um sie für die gewichtsbezogene Analyse erneut ein-

zuwiegen bzw. für die flächenbezogene Analyse zu photographieren. Nach Abschluss der Untersuchung wurden die Folien jeweils in einen neuen beschrifteten In-Sacco-Beutel gefüllt, zurück in den Fermenter gehängt und dieser erneut befüllt.

2.4.5 Weiterführende Prüfungen an den untersuchten Werkstoffen

Um die Ergebnisse der anaeroben Verstoffwechslung besser interpretieren zu können, sind Begleituntersuchungen an den zu prüfenden bzw. geprüften Werkstoffen von großer Wichtigkeit. So wurde anhand einiger Biopolymere analytische Prüfungen mittels GPC und DSC vorgenommen, um das Verstoffwechslungsverhalten dieser Werkstoffe bewerten zu können. Die Parameter dieser Untersuchungen sind der Tabelle 2-32 zu entnehmen.

Prüfgerät	**GPC**					**DSC**			
	Hersteller: Malvern Instruments GmbH **Typ:** GPCmax, Detektormodul TDA 305 **Säulensystem:** PSS Polymer Standards Service GmbH, Ausschlussgrenze 10^6 $\left[\frac{g}{mol}\right]$ **Auswertesoftware:** Malvern, Typ OmniSEC 4.7 **Norm:** DIN 55672 **Messstandard:** PMMA (abgedeckter Molmassenbereich von 1,02 $\left[\frac{kg}{mol}\right]$ - 790 $\left[\frac{kg}{mol}\right]$), innere Stand. Toluol **Prüfmaterial:** je 4 g Granulat (unkonditioniert) **Probenanzahl:** 2					**Hersteller:** Mettler-Toledo GmbH **Typ:** Mettler Toledo DSC823e **Norm:** ISO 11357 (CL-PV01) **Heizrate:** 10 $\left[\frac{K}{min}\right]$ **Prüfmaterial:** Granulat (unkonditioniert) **Probenanzahl:** 1			
Parameter **Biogas**	**Lösemittel**	**Mess-T [°C]**	**Säulen-T [°C]**	**Vol.-Strom $\left[\frac{ml}{min}\right]$**	**Injektions-Vol. [µl]**	**Einwaage [mg]**	**Aufheizung**	**Temp.-Bereich [°C]**	**Tiegel**
PCL Caprowax P 6002	Chloroform p.a.	25	35	1,0	100	~ 10	1	- 70 bis 110	Pan - Al
PCL Caprowax P 6006	Chloroform p.a.					~ 9	1	- 70 bis 110	Pan - Al
PLA PLA 4032 D (niedriger D-Anteil)	Chloroform p.a.					nicht gemessen			
PLA PLA 4060 D (hoher D-Anteil)	Chloroform p.a.					nicht gemessen			
PLA PLA 3051 D (amorph)	nicht gemessen					~ 12	1	40 bis 200	Pan - Al
PLA PLA 3051 D (kristallin)	nicht gemessen					~ 12	1	40 bis 200	Pan - Al

Tabelle 2-32: Übersicht über die Prüfparameter der weiterführenden Untersuchungen

Des Weiteren wurden sowohl im Anschluss an den Einsatz von Enzymen als auch der Untersuchung in der Bypass-Anlage eine elektronenoptische Untersuchung der Oberfläche mittels REM durchgeführt. Hierbei konnten durch den Vergleich der Oberflächen vor und nach der Vergärung Aussagen zu der möglichen Veränderung dieser durch den Einsatz von Enzymen bzw. der generellen anaeroben Verstoffwechslung getroffen werden. Die genauen Beschreibungen dieser Untersuchungen sind dem Kapitel 2.3.5 und 2.3.6 zu entnehmen.

Für die Untersuchung der Folien musste zudem vor der Untersuchung der jeweiligen Werkstoffe eine Untersuchung der Wasseraufnahme nach DIN EN ISO 62 erfolgen, um mögliche Veränderungen, wie bspw. die Quellung, der Materialien vorab zu untersuchen. Entsprechend der Norm sind dazu verschiedene Methoden möglich, um die Wasseraufnahme zu bestimmen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch die „Bestimmung der Wasseraufnahme nach Eintauchen in Wasser mit T = 23 °C“ durchgeführt (145). Dazu wurden die zu untersuchenden Folien entsprechend der Norm auf 61 ± 1 × 61 ± 1 mm zugeschnitten und bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wurden die Folien in destilliertes Wasser getaucht, bei 23 °C und 50 % relativer Feuchtigkeit gelagert und bis zur Gewichtskonstanz täglich gewogen. Die Bestimmung der aufgenommenen Wassermenge erfolgte anschließend über die Berechnung der Masseänderung und wird in Prozent angegeben (145). Dabei wurde von jedem Material eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

2.5 Direkte Verbrennung

Durch die Verbrennung von Biopolymeren kann bei geringen Aufwand ein großer Zusatznutzen in Form von thermischer Energie gewonnen werden. Je höher dabei der der biobasierte Werkstoffanteil, desto CO_2-neutraler kann diese Energie bereitgestellt werden. Daher sollen in dieser Arbeit die Ergebnisse der bereits erwähnten Masterarbeit der Hochschule Hannover nochmals aufgreifend vertieft werden. Der Fokus liegt dabei auf der Ermittlung der theoretisch zu erwartenden Brennwerte inkl. dem Vergleich der in der Masterarbeit analysierten Werte und – bezogen auf die Ergebnisse der Radiokarbonmethode – der tatsächlichen CO_2-Neutralität der zu verbrennenden Werkstoffe.

2.5.1 Materialauswahl

Auch bei der Untersuchung zur Verbrennung von Biopolymeren wurden die wichtigsten kommerziell verfügbaren Biopolymere der verschiedenen Biopolymergruppen untersucht. Dabei wurde kein besonderes Augenmerk auf eine biologische Abbaubarkeit oder Kompostierbarkeit der ausgewählten Werkstoffe gelegt. Die genaue Bezeichnungen und Angaben zum Hersteller sind der Tabelle 2-33 zu entnehmen.

Biopolymerwerkstoffe	Hersteller	Handelsname
Polyester (PBS)	Mitsubishi Chemicals	GS PLA AD92W
Polyester (PBAT)	BASF SE	Ecoflex C1200
Polyvinylalkohole (PVOH)	Kuraray Co. Ltd.	Mowiol 5-88
Polycaprolacton (PCL)	Polyfea	Caprowax P 6002
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 2002 D
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 3001 D
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 4032 D
Polymilchsäure (PLA)	NatureWorks LLC	PLA 7000 D
Bio-PE	Braskem	PE-LD Versuchstyp
Derivate der Cellulose	Mazzucchelli 1849 S.p.A.	Biocellat 6V-30-S Natur T1807
thermoplastische Stärke	BIOTEC	Bioplast GF 106/02
Celluloseblends	FKuR Kunststoff GmbH	Biograde C 7500 CL
Stärkeblends	Novamont S.p.A.	Mater-Bi NF01U
PLA-Blends	BASF SE	Ecovio C2224
PLA-Blends	FKuR Kunststoff GmbH	Bio-Flex F 1130
Polyesterblends	Cereplast	Compostable 6001

Tabelle 2-33: Übersicht über die für die Verbrennung untersuchten Biopolymere

2.5.2 Untersuchungsmethoden für Brandgase

Wie bereits in Kapitel 2.2.3.2 beschrieben sind die thermischen Kennwerte von Werkstoffen entscheidende Kennwerte und das Maß für nutzbare Energie, die massenbezogen in $\frac{MJ}{kg}$ angegeben werden. Ihre Bestimmung erfolgt mittels Bomben-Kalorimeter nach DIN 51900 (146), (65), dessen grundsätzlicher Versuchsaufbau in Abbildung 2–47 dargestellt ist.

Für die Untersuchung wird die zu untersuchende Probe in eine Gelatinekapsel, die zudem als Verbrennungshilfsmittel fungiert, eingewogen und mittels Zünddraht gezündet. Die Verbrennung erfolgt dabei unter reinem Sauerstoff und einem Druck von 30 bar (66). Dabei erhöht sich im Vergleich zur Ausgangstemperatur durch die entstehende Verbrennungswärme die Temperatur des Kalorimeters. Die Differenz kann jedoch zur Berechnung des spezifischen Brennwertes H_o genutzt werden (147). Vor der Messung erfolgt zudem die Ermittlung der Wärmekapazität des Kalorimeters durch die Verbrennung einer Bezugssubstanz mit bekanntem Brennwert H_o.

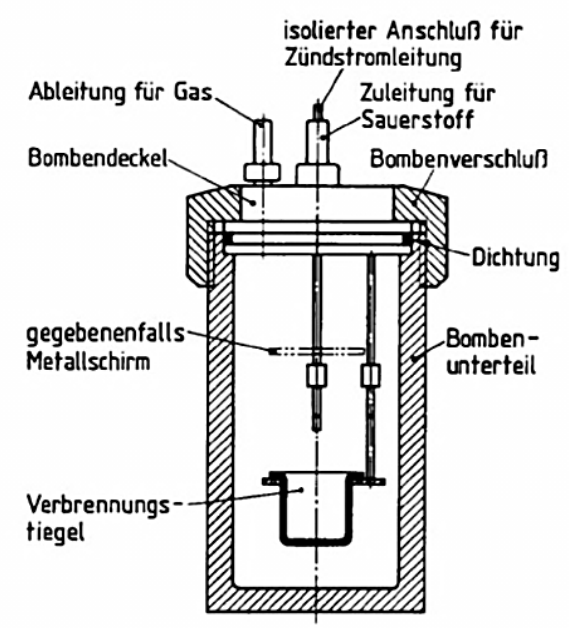


Abbildung 2–47: Schematische Darstellung des Bomben-Kalorimeter - Quelle: **(146)**

Zudem muss vor der Verbrennung der Proben die aus der Verbrennung von Zünddraht sowie Gelatinekapsel resultierenden Wärmemengen berücksichtigt werden (146), (147). Daraus ergibt sich nach dem Verbrennen der Bezugssubstanz (hier Bernsteinsäure, Brennwert lt. Literatur $H_{o,B} = 12{,}648\ \frac{J}{g}$) (147):

$$C = \frac{H_{o,B} \cdot m_B + Q_{GZ}}{\Delta T}$$ **Formel 2-11**

Mit: C = Wärmekapazität des Kalorimeters aus Kalibriermessungen $\left[\frac{J}{K}\right]$
$H_{o,B}$ = Brennwert Bernsteinsäure $\frac{MJ}{kg}$
m_B = Einwaage Bernsteinsäure [g]
Q_{GZ} = Wärmemenge der Gelatinekapsel und des Zünddrahtes [J], aus:
Brennwert Gelantine $H_{o,G} = 18.845\ \left[\frac{J}{g}\right]$ und Brennwert Zünddraht $H_{o,Z} = 6{,}27\ \left[\frac{J}{cm}\right]$
(bei 4 cm Draht = 25,1 J)
ΔT = Temperaturanstieg im Kalorimeter [K]

Aus dieser Formel kann anschließend auch der spezifische Brennwert der jeweiligen Proben berechnet werden (147)

$$H_o = \frac{C \cdot \Delta T - Q_{GZ}}{m_P}$$ **Formel 2-12**

Mit zusätzlich: H_o = Brennwert Probenmaterial $\left[\frac{MJ}{kg}\right]$
m_P = Einwaage Probenmaterial [g]

Da es sich im Rahmen der an der Hochschule Hannover durchgeführten Masterarbeit um erstmalig bestimmte Brennwerte der verschiedenen Biopolymere handelte, wurden diese Werte den Werten konventioneller Kunststoffe und typischen Energieträgern gegenüber gestellt (65), (66).

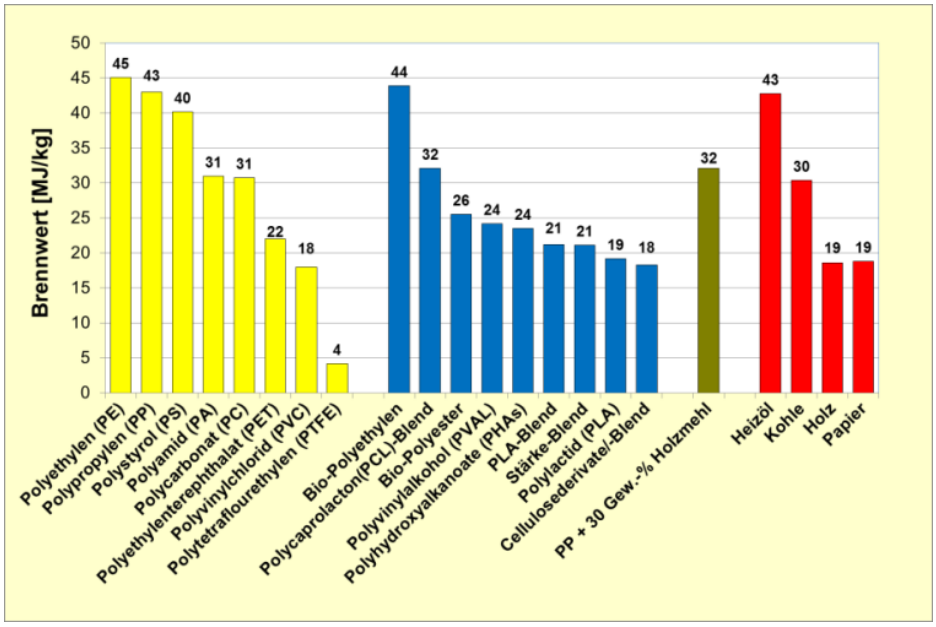


Abbildung 2–48: Brennwerte ausgewählter Biopolymere im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen / petrochemischen Energieträgern - Quelle: **(65)**, **(2)**

Neben den thermischen Kennwerten wurde in der Masterarbeit zudem eine Analyse der entstehenden Verbrennungsgase vorgenommen. Diese Ergebnisse sind für die vorliegende Arbeit nicht von Relevanz. Der Vollständigkeit halber sei hier aber erwähnt, dass auch bei Biopolymeren einige wenige (öko)toxikologisch kritische Komponenten in der Brandgaszusammensetzung identifiziert werden konnten, die jedoch auch bei der thermischen Behandlung von konventionellen Kunststoffen und sogar bei der Verbrennung von Holz auftreten können und überwiegend auf zu niedrige Verbrennungstemperaturen zurückzuführen sind (67), (65), (66). So konnte festgestellt werden, dass sich – ähnlich der Verbrennung von petrochemisch basierten Energieträgern – eine höhere Verbrennungstemperatur aus ökotoxikologischer Sicht günstig auf die Brandgaszusammensetzung auswirkt. Bei der Verbrennung von Biopolymeren ist somit kein höheres Schadstoffpotenzial als bei der Verbrennung von konventionellen Haushalts- und Gewerbeabfällen zu erwarten (67), (65), (66), (2).

Ein entscheidender Vorteil biobasierter Polymere hingegen kann die nachwachsende Rohstoffbasis darstellen, da aufgrund der vorwiegend regenerativen Rohstoffbasis eine weitgehend CO_2-neutrale Energiebereitstellung erzeugt werden kann. Diese muss jedoch anhand der Radiokarbonmethode erst nachgewiesen werden.

2.5.3 Theoretische Berechnung des Heizwertes

Bei der direkten Verbrennung gestaltet sich die theoretische Bestimmung des Heizwertes fester Brennstoffe in den meisten Fällen schwierig, da häufig die chemische Struktur nicht eindeutig bekannt ist.

Anhand von Elementaranalysen standardisierter Brennstoffe jedoch wurden in der Vergangenheit Formeln zur Bestimmung des Heizwertes empirisch entwickelt. So wird bspw. von Pierre Louis Doulong (148) in der sog. Verbandsformel (149) davon ausgegangen, dass in Brennstoffen die Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), Schwefel (S) und Stickstoff (N) enthalten sind, die zusammen 100 % ergeben. Aufgrund der Heizwerte der einzelnen Bestandteile leitete Dulong die Verbandsformel zur näherungsweisen Bestimmung des Heizwertes H_u in $\frac{MJ}{kg}$ ab (148); dabei gilt (149):

$$H_{uC} = 393\ \frac{MJ}{kmol}\ \ bzw.\ \ 32{,}8\ \frac{MJ}{kg_C}$$ **Formel 2-13**

$$H_{uH_2} = 242\ \frac{MJ}{kmol}\ \ bzw.\ \ 120{,}3\ \frac{MJ}{kg_{H_2}}$$ **Formel 2-14**

$$H_{uS} = 297\ \frac{MJ}{kmol}\ \ bzw.\ \ 9{,}3\ \frac{MJ}{kg_S}$$ **Formel 2-15**

In festen Brennstoffen ist dabei in den meisten Fällen der Sauerstoff an den Wasserstoff gebunden, so dass ein Teil des vorhandenen Wasserstoffes zu Wasser oxidiert. Dieses liegt für den Heizwert als Wasserdampf vor und vermindert die Wärme der Reaktion durch die Verdampfungsenthalpie von ca. 2442 $\frac{kJ}{kg_{Brennstoff}}$ (149).

Damit ergibt sich folgende Verbandsformel zur Bestimmung des Heizwertes fester Brennstoffe, wobei c, h, s und o einheitenlos die Anteile eben jener Elemente im jeweiligen Brennstoff darstellen (148), (149):

$$H_u = 33{,}8 \cdot c + 121{,}4 \cdot h + 10{,}5 \cdot s - 15{,}2 \cdot o \qquad \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$ **Formel 2-16**

Werner Boie modifizierte diese Verbandsformel nach Verwendung experimentell bestimmter Heizwerte, wobei c, h, s und o weiterhin die Anteile ebenfalls jene Elemente im Brennstoff darstellen (119):

$$H_{u\,(wf)} = 34{,}8 \cdot c + 93{,}9 \cdot h + 10{,}5 \cdot s + 6{,}3 \cdot n - 10{,}8 \cdot o \qquad \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$ **Formel 2-17**

Anhand dieser Formel, nebst der in Kapitel 2.2.3.2 beschriebenen Formel zur Bestimmung der Verbrennungsprodukte, erfolgt in dieser Arbeit die theoretische Bestimmung zum Verbrennungsverhalten von Biopolymeren.

3 Rezyklierbarkeit von Biopolymeren

3.1 Pre-Consumer Recycling

3.1.1 Ergebnisse der Untersuchungen

Anhand der rheologischen Eigenschaften können, wie bereits in Kapitel 2.3.3. beschrieben, Rückschlüsse auf den Zustand der Polymerketten und damit auf mögliche Veränderungen des Molekulargewichtes geschlossen werden. Durch einen Vergleich der Ergebnisse aus Kapillar-Rheometer- und MFR-Untersuchungen der durch die Mehrfachextrusion vermehrt belasteten Materialen mit der unbelasteten Neuware können zudem erste Hinweise auf eine mögliche Veränderung der allgemeinen Werkstoffeigenschaften gewonnen werden. Daher wurden diese beiden Untersuchungen für alle Werkstoffe durchgeführt.

Biopolymer	**Veränderung 3fach extrudiert zu unextrudiert**				
	Fließkurve	**Schmelzindex**			
	schematisch	schematisch	absolut $\left[\frac{g}{10\,min}\right]$		relativ [%]
			unextrudiert	3fach extrudiert	Zunahme
PTT Sorona EP Typ 3301 NC010	↓	↑	19,08	26,81	40,5
PLA PLA 3051 D	↓	↑↑	9,12	15,97	75,1
Bio-PA Akromid S3 1	↔	↔	17,20	17,64	2,6
PHBV ENMAT Y1000P	nicht messbar	↑↑↑	5,9	14,15	139,8
thermoplastische Stärke (TPS) Bioplast GF 106/02	↔	↔	3,82	4,82	26,2
Stärkeblends Mater-Bi YI01G	↔	↔	0,98	1,44	46,9
PLA-Blends Ecovio C2203	↔	↔	2,92	3,98	36,3

↔ = unverändert || ↑ **bzw.** ↓ = steigen bzw. sinken des Wertes im Vergl. zum unextrudierten Material (mehrfache Darstellung unterstreicht den Effekt)

Tabelle 3-1: Veränderung der rheologischen Eigenschaften von 3fach zu unextrudierten Werkstoffen

Die Ergebnisse zeigen, dass bei vielen Biopolymeren nach einer vermehrten – in diesem Fall 3fachen – thermischen und mechanischen Beanspruchung mit einer jeweiligen Trocknung zwischen den Verarbeitungsstufen (vgl. auch Kapitel 2.3.2.3) nur geringe Schädigungen zu erwarten sind, sofern die

Verarbeitungsempfehlungen der Hersteller eingehalten werden. Allerdings zeigen einige Biopolymere auch deutlichere Abweichungen. Beispielhaft seien daher hier sowohl eine Fließkurve mit einer repräsentativ minimalen Abweichung (vgl. Abbildung 3–1) als auch eine mit deutlichen Veränderungen (Abbildung 3–2) nach 3 Extrusionsschritten dargestellt. Eine vergrößerte Abbildung ist dem Anhang zu entnehmen. Die weiteren Werte bzw. Tendenzen der weiterhin untersuchten Werkstoffe sind in der Tabelle 3-1 dargestellt und die dazugehörigen Abbildungen ebenfalls dem Anhang zu entnehmen.

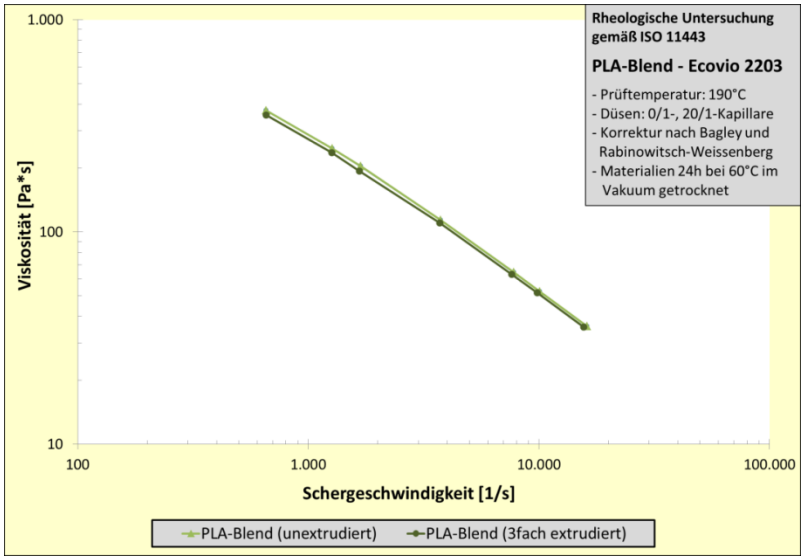


Abbildung 3–1: Fließkurvenvergleich von un- und 3fach extrudiertem PLA-Blend

Das in Abbildung 3–1dargestellte PLA-Blend zeigt nach der Mehrfachbelastung im Vergleich mit der Neuware nur sehr geringe Abweichungen in der Fließkurve. Dies lässt auf eine vernachlässigbar geringe Veränderung innerhalb der chemischen Struktur schließen. Diese Vermutung wird zusätzlich durch den ermittelten MFR-Wert des PLA-Blends bestätigt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass ein sehr geringer Anstieg der Werte um nur ca. 1 $\frac{g}{10\,min}$ nach der vermehrten Belastung des Materials erfolgt. Auch wenn relativ betrachtet die prozentuale Abweichung zum unextrudierten Material mit Ausnahme vom Bio-PA markant erscheint, handelt es sich bei der Betrachtung der absoluten Werte doch nur um sehr geringe Veränderungen (vgl. Tabelle 3-1). Dieser marginale Anstieg der absoluten Werte führt, wie in vorangegangenen Untersuchungen festgestellt werden konnte – nicht zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Daher werden bei Biopolymeren, die keine signifikanten Abweichungen im Vergleich zur Neuware in den Ergebnissen aus Kapillar-Rheometer-Untersuchungen und in den absoluten MFR-Werten zeigen, keine anschließenden Untersuchungen der mechanischen Kennwerte vorgenommen.

Drei der untersuchten Werkstoffe zeigen jedoch sowohl in den Fließkurven als auch in den absoluten und relativen Ergebnissen der MFR-Werte deutlichere Abweichungen bei der Auswertung, so dass hier auch eine Ermittlung der mechanischen Kennwerte erfolgte.

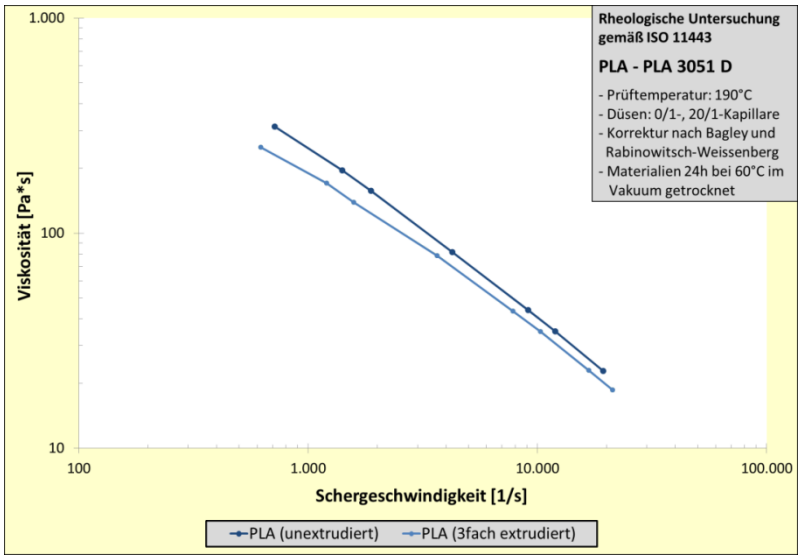


Abbildung 3–2: Fließkurvenvergleich von un- und 3fach extrudiertem PLA

So zeigt sich bei den beiden Polyestern PLA und PTT bereits in den Fließkurven (vgl. Abbildung 3–2 bzw. Abbildung A–38 im Anhang B.1) und MFR-Werten nach der mehrfachen thermomechanischen Belastung eine deutliche Veränderung zur unbelasteten Neuware. Auch das PHBV, ebenfalls ein Polyester, zeigte in den rheologischen Untersuchungen deutliche Veränderungen.

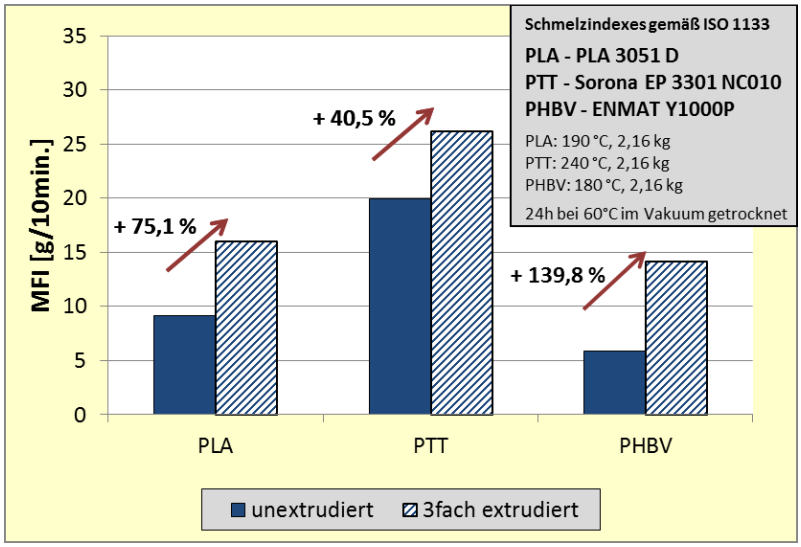


Abbildung 3–3: Vergleich der MFR-Werte von unextrudiertem und 3fach extrudiertem PLA, PTT und PHBV

Allerdings konnte hier nur auf die Auswertung der MFR-Werte zurückgegriffen werden, da aufgrund der starken Inhomogenität des Materials keine konstanten Werte mittels Kapillar-Rheometer zu ermitteln waren. Daher sollen hier nur die Graphiken zur Untersuchungen des MFR dargestellt werden, um die rheologischen Veränderungen dieser drei Werkstoffe zu verdeutlichen.

Im Vergleich zum PLA-Blend, bei dem nur eine geringe Veränderung des absoluten MFR-Wertes nach einer thermomechanischen Belastung festgestellt werden kann, zeigen die in Abbildung 3–4 dargestellten Biopolymere deutlichere Abweichungen von bis zu 8 $\frac{g}{10\,min}$ im Vergleich zur nicht thermomechanisch belasteten Neuware.

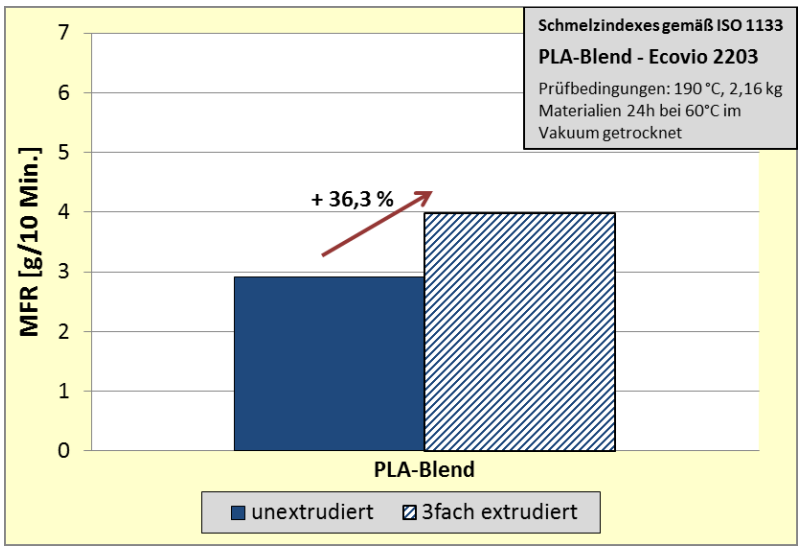


Abbildung 3–4: Vergleich des MFR-Wertes von unextrudiertem und 3fach extrudiertem PLA-Blend

Dabei wurden bei der Verarbeitung dieser Werkstoffe ebenfalls die Herstellervorgaben berücksichtigt und zudem auf eine ausreichende Vortrocknung geachtet, um einen vorzeitigen hydrolytischen Abbau zu verhindern. Daher ist davon auszugehen, dass bei PTT, PLA und PHBV durch die Mehrfachextrusion ein leichter Molekülabbau stattgefunden hat, der zu einer Abnahme der Viskosität und damit einer Steigerung der MFR-Werte führt. Dies soll in den folgenden Einzelbetrachtungen dieser Werkstoffe durch eine Untersuchung der Molmassenverteilung mittels GPC überprüft werden und macht die Untersuchung ihrer mechanischen Eigenschaften sinnvoll.

3.1.1.1 Veränderung der Eigenschaften von PTT durch Mehrfachextrusion

Um eine eventuelle Veränderung des chemischen Aufbaus feststellen zu können, soll zunächst die Molmassenverteilung betrachtet werden. Hierbei konnte bei der Auswertung für PTT festgestellt werden, dass es aufgrund der mehrfachen Extrusion zu einer Verschiebung der Verteilungskurve hin zu kürzeren Molekülketten kommt (vgl. Abbildung 3–5).

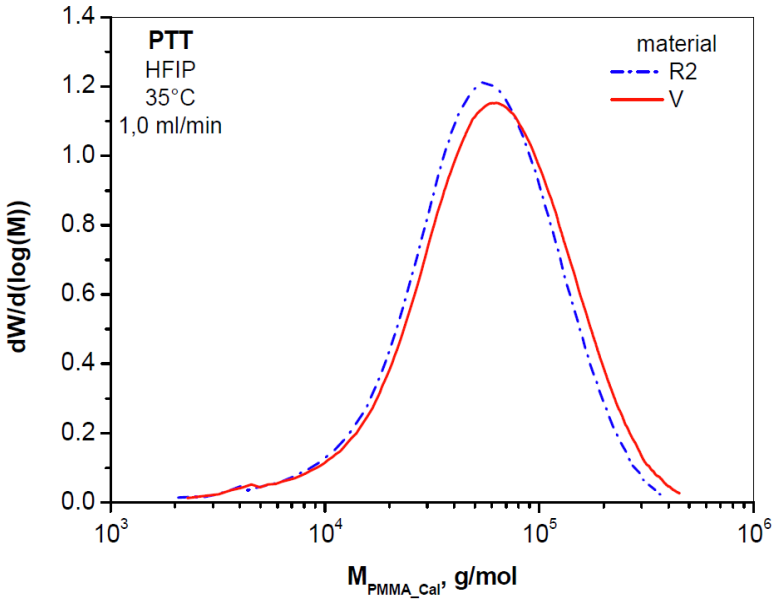


Abbildung 3–5: Vergleich der Molmassenverteilung von un- (V) und 3fach (R2) extrudiertem PTT

Dabei fällt das molekulare Gewichtsmittel leicht ab (vgl. auch Tabelle A-5), so dass der Scheitelpunkt der Kurve bei dem mehrfach belasteten Material nicht über dem des unbelasteten Materials liegt. Dies lässt auf einen leichten Molekülabbau durch die Mehrfachbelastung schließen (vgl. auch Kapitel 2.3.5.1). Dieser leichte Molekülabbau hat einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des:

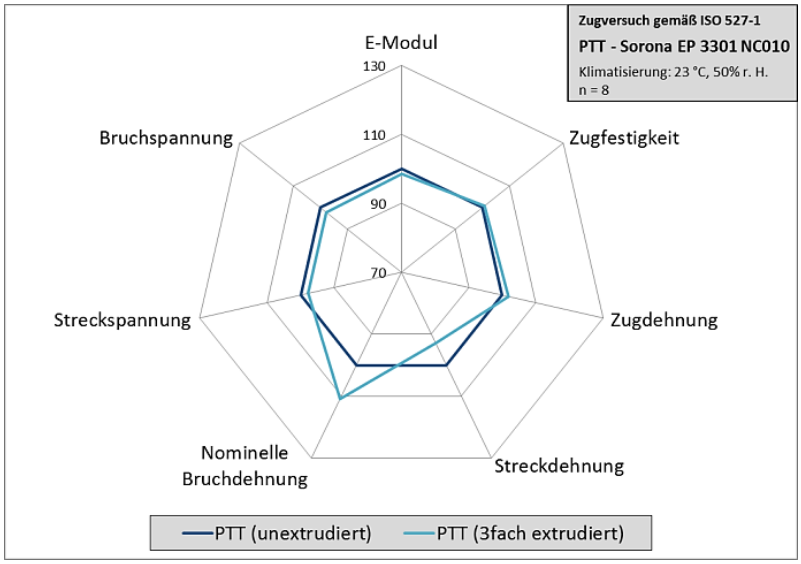


Abbildung 3–6: Prozentualer Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von un- und 3fach extrudiertem PTT

So zeigen sich hier bereits nach einer 3fachen Extrusion im Vergleich zum unextrudierten Material leichte Veränderungen. Um die Darstellung und Auswertung dieser Prüfung zu vereinfachen, wurden alle ermittelten Werte prozentual dargestellt und für einen Vergleich die ermittelten Neuwarenwerte mit 100 % bestimmt. Die absoluten Ergebnisse sind der Tabelle A-5 im Anhang zu entnehmen.

So konnte bei der Auswertung der Zugprüfungsergebnisse festgestellt werden, dass die meisten Werte nur leicht von denen der Neuware abweichen. Deutlichere Veränderungen sind ausschließlich bei der Streckdehnung und vor allem der nominellen Bruchdehnung zu erkennen. Während die meisten Werte jedoch leicht sinken, zeigt Letztgenannte eine Steigerung. Durch einen Molekülabbau würde es jedoch – im Falle der Bildung von Radikalen – zu einer Verzweigung der verkürzten Ketten kommen und damit zu einer Zunahme der Kristallinität des Werkstoffes führen. Hierbei würde jedoch die Bruchdehnung aufgrund einer Versprödung des Materials sinken und somit ein konträres Ergebnis zu dem hier ermittelten zeigen. Allerdings kommt es meist in nur geringer Form zu einer Radikalbildung beim thermischen Molekülabbau, so dass es zu einer einfachen Verkürzung der Ketten kommt. Dadurch erhöht sich die Duktilität und damit verbundenen die Bruchdehnung. So oder so kann jedoch hier eine Veränderung der Zugeigenschaften aufgrund des Abbaus nachgewiesen werden.

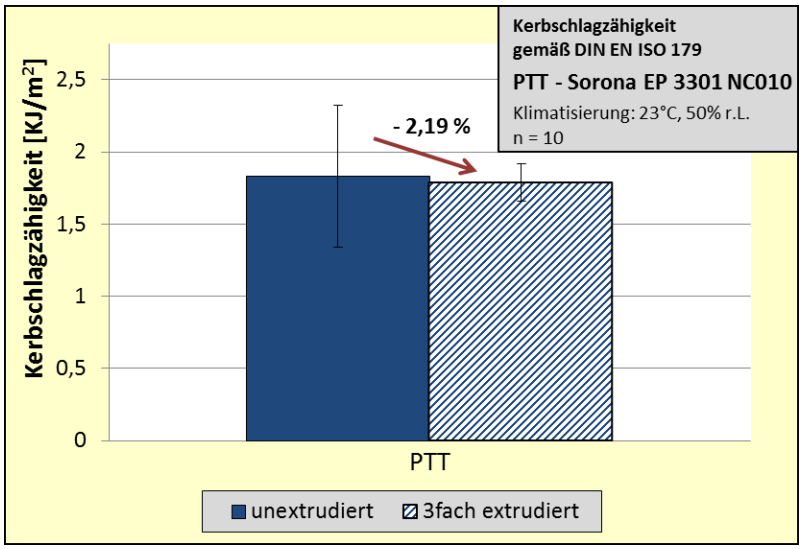


Abbildung 3–7: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit von un- und 3fach extrudiertem PTT

Auch bei einem Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten von un- und 3fach extrudiertem PTT (Abbildung 3–7) konnte eine leichte Veränderung festgestellt werden. So nimmt die Zähigkeit zwar nur um geringe 2,19 % ab, trotzdem ist diese geringe Veränderung auf die Mehrfachbelastung zurückzuführen. Allerdings ist eine Aussage über eine potentielle Zu- oder Abnahme der Kristallinität schwierig, da absolut betrachtet der Wert nur um 0,04 $\left[\frac{kJ}{m^2}\right]$(vgl. auch Tabelle A-5) sinkt. Dies kann ebenso für den Vergleich der Warmformbeständigkeit gesagt werden: Zwar zeigt diese eine eindeutigere Abnahme nach einer 3fachen Belastung (Abbildung 3–8), was auf eine Zunahme der Kristallinität zurückgeführt werden kann, allerdings weisen die Werte eine hohe Standardabweichung auf. So kann nur anhand der Tendenz von einer abbaubedingten Veränderung gesprochen werden ohne die Zu- oder Abnahme der Werkstoffkristallinität endgültig feststellen zu können.

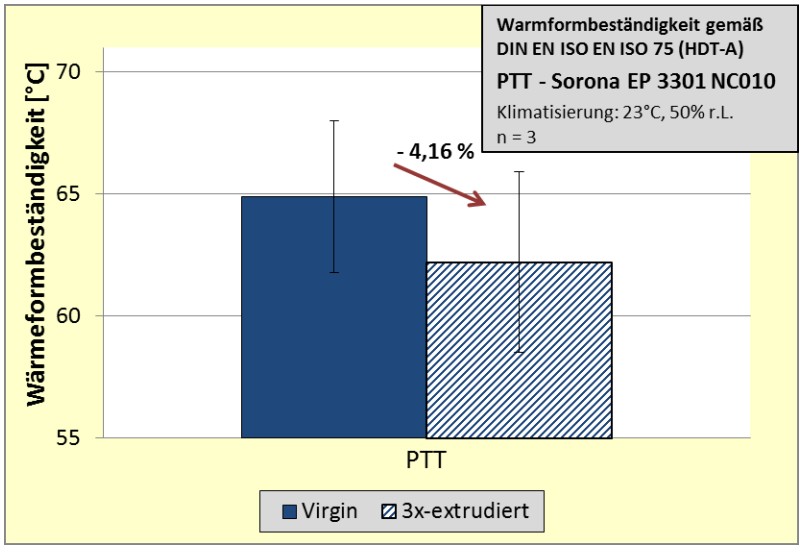


Abbildung 3–8: Vergleich der Warmformbeständigkeit von un- und 3fach extrudiertem PTT

Als weitere Untersuchung erfolgte die Ermittlung der DSC-Kurven des PTT (siehe auch Abbildung 3–9 bzw. Abbildung A–50). Auch anhand dieser Analysemethode sind kaum Abweichungen des mehrfach belasteten Materials im Vergleich zur Neuware festzustellen. So sind fast gleiche Glasübergangspunkte, Nachkristallisations- und Schmelzbereiche festzustellen. Den einzigen feststellbaren Unterschied bildet ein endothermer Bereich bei ca. 125 °C, der nicht beim mehrfachbelasteten Material auftritt. Dieser kann ein Aufschmelzen amorpher Bereiche der Neuware sein.

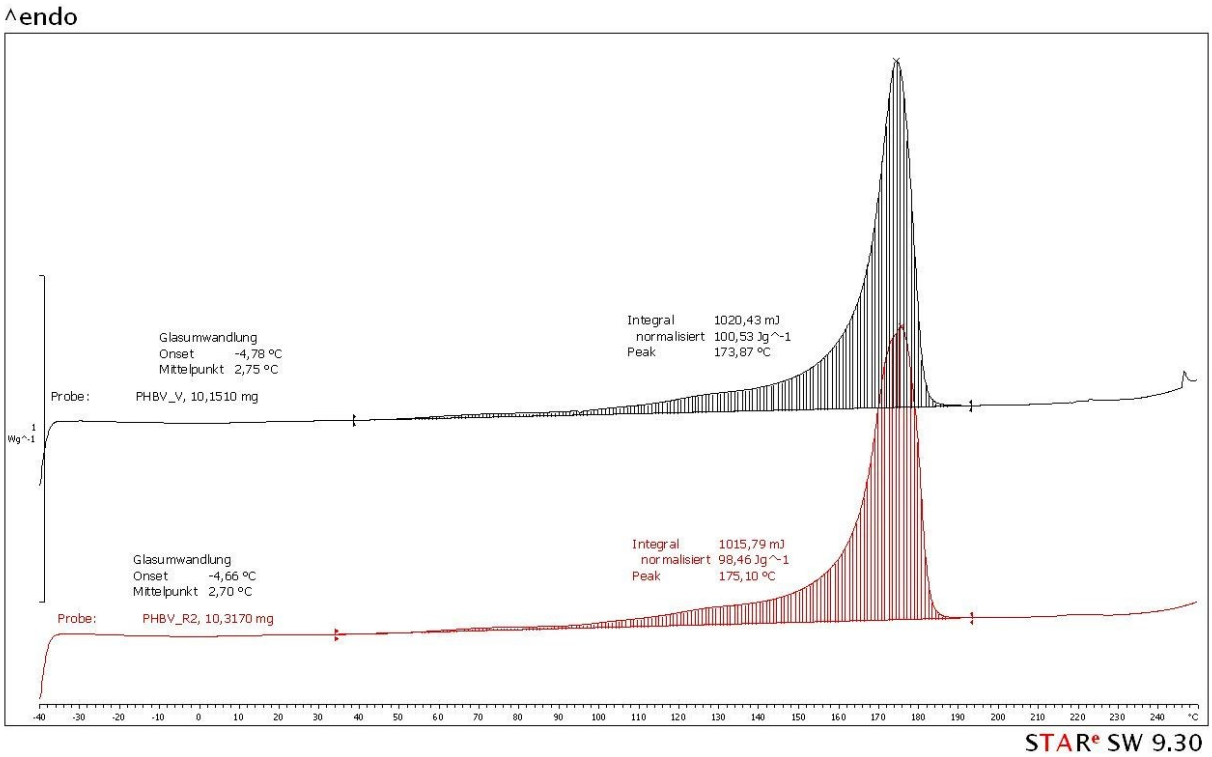


Abbildung 3–9: DSC-Kurve von un- (schwarze Kurve) und 3fach extrudiertem (rote Kurve) PTT

Somit konnte anhand dieser Untersuchungen festgestellt werden, dass es zu einer Veränderung der Molmassenverteilung hin zu kürzeren Molekülketten kommt. Allerdings konnte, aufgrund der teilweise geringen Kennwertveränderungen, nicht abschließend geklärt werden, ob es zu der erwarteten Zunahme der Kristallinität und einer dahingehenden Veränderung der Eigenschaften des PTTs kommt.

Aufgrund dieses Ausganges der ermittelten Ergebnisse wurden mit einer weiteren Charge des Materials noch einmal die gleichen Untersuchungen vorgenommen, wobei das PTT weiteren Extrusionen unterzogen und somit stärker Belastet wurde, als in den vorangegangenen Untersuchungen. Allerdings wurde dazu das PTT weiteren Extrusionsschritten (bis zu 10fach) unterzogen und damit stärker belastet, als in den vorangegangen Untersuchungen. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Ergebnisse bereits bei einer 3fachen Belastung den erwarteten Ausgang zeigten (vgl. Abbildung 3–10 bzw. Tabelle A-6 im Anhang B.1). So nimmt bspw. mit steigerndem Extrusionsschritt die nominelle Bruchdehnung signifikant ab. Daher kann anhand dieser Untersuchungen festgestellt werden, dass es in diesem Fall durch die radikalische Verkürzung der Ketten tatsächlich zu einer Verzweigung der Ketten und damit Erhöhung der Kristallinität kommt. Zusätzlich kann, aufgrund der mit zunehmender Belastung festzustellenden Steigerung der jeweiligen Eigenschaftsveränderung, eindeutig auf den Einfluss der Extrusion geschlossen werden.

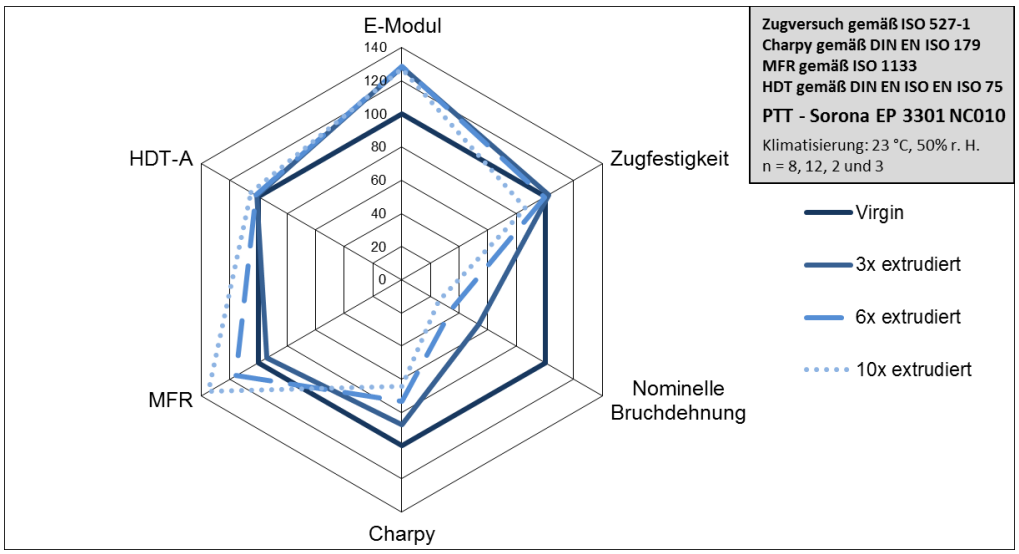


Abbildung 3–10: Prozentualer Vergleich verschiedener Eigenschaften von un- und mehrfach extrudiertem PTT

Auf eine Untersuchung mittels GPC für eine eindeutige Bestimmung der Molmassenverteilung musste dabei aufgrund von Lieferschwierigkeiten des dazu benötigten Lösemittels verzichtet werden. Allerdings zeigen hier bereits die Untersuchungen nach der 3fachen Extrusion einen eindeutigen Abbau, so dass auf das Verhalten nach einer 10fachen Extrusion geschlossen werden kann. Zudem sprechen neben der Abnahme der Bruchdehnung vor allem auch die eindeutige Zunahme des Schmelzindexes,

die des E-Moduls sowie die deutliche Abnahme der Kerbschlagzähigkeit für die Verringerung des molekularen Gewichtsmittels. Im Gegenzug dafür steigt, wenn auch in etwas geringerem Maße, die Warmformbeständigkeit an. All diese Indikatoren lassen auf eine deutlichere Abnahme des molekularen Gewichtsmittels und eine Zunahme der Kristallinität schließen.

3.1.1.2 Veränderung der Eigenschaften von PLA durch Mehrfachextrusion

Auch bei der Betrachtung der Eigenschaftsveränderung von PLA soll zunächst die Molmassenverteilung betrachtet werden. Hierbei konnte bei der Auswertung festgestellt werden, dass es auch hier aufgrund der mehrfachen Extrusion zu einer leichten Verschiebung der Verteilungskurve hin zu den kürzeren Molekülketten kommt (vgl. Abbildung 3–11). So fällt auch hier das molekulare Gewichtsmittel leicht ab (vgl. auch Tabelle A-7 im Anhang), so dass die beiden Kurvenscheitelpunkte nicht mehr übereinander zu liegen kommen. Dies lässt auf eine Verkürzung der Ketten und damit einen leichten Molekülabbau durch die Mehrfachbelastung schließen.

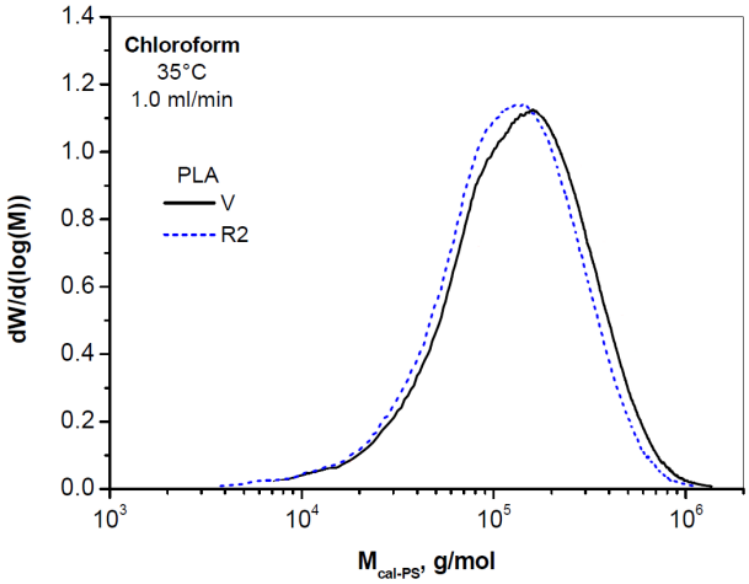


Abbildung 3–11: Vergleich der Molmassenverteilung von un- (V) und 3fach (R2) extrudiertem PLA

Diese molekularen Veränderungen haben Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften: So konnte auch beim PLA leichte Veränderungen des mehrfach extrudierten Werkstoffes im Vergleich zu der nicht beanspruchten Neuware festgestellt werden (vgl. Abbildung 3–12, Werte der Neuware gleich 100 %). Die Ergebnisse der Zugprüfung zeigen tendenziell bei fast allen Kennwerten eine leichte Abnahme der Werte des mehrfach belasteten Werkstoffes. Im Falle der nominellen Bruchdehnung kann zudem eine deutliche Steigerung festgestellt werden. Diese Entwicklung der Werte lässt in Verbindung mit der deutlicheren Abnahme der Bruchspannung darauf schließen, dass PLA im Laufe der mehrfachen Verarbeitung weniger spröde bzw. leicht duktiler wird. Dieses Verhalten beweist im Zu-

sammenhang mit den Ergebnissen aus Schmelzindex und Molmassenverteilung die Verkürzung der Polymerketten und damit die Abbaureaktion des Polymers.

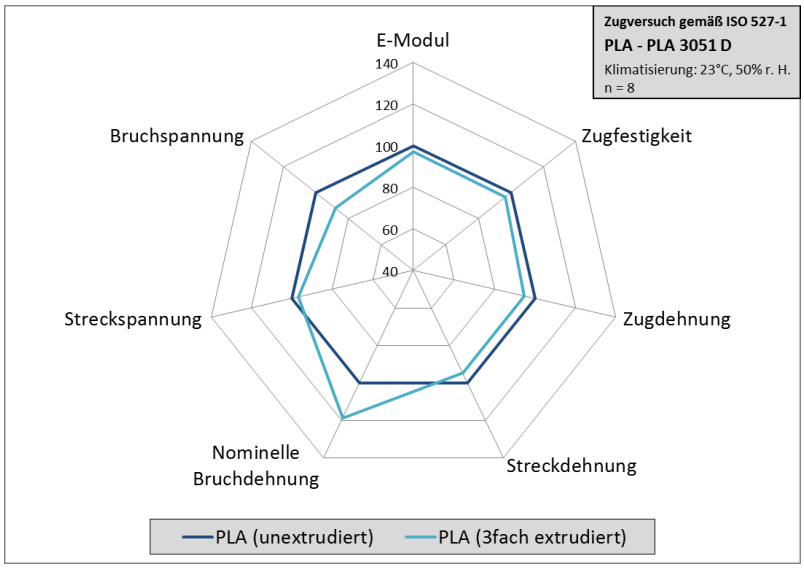


Abbildung 3–12: Prozentualer Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von un- und 3fach extrudiertem PLA

Neben der Prüfung der Zugeigenschaften erfolgte auch die Prüfung der Kerbschlagzähigkeit und der Warmformbeständigkeit. Dabei konnte bei der Auswertung der Kerbschlagzähigkeitsergebnisse unter Berücksichtigung der Standardabweichung keine nennenswerte Veränderung zwischen des mehrfach-belasteten PLAs und der Neuware als Referenz festgestellt werden (siehe Abbildung 3–13 bzw. Tabelle A-7). Zwar steigt die Zähigkeit um 9,41 %, bei Betrachtung der absoluten Werte und der dazugehörigen Streuung kann diese scheinbar deutliche Veränderung jedoch relativiert werden.

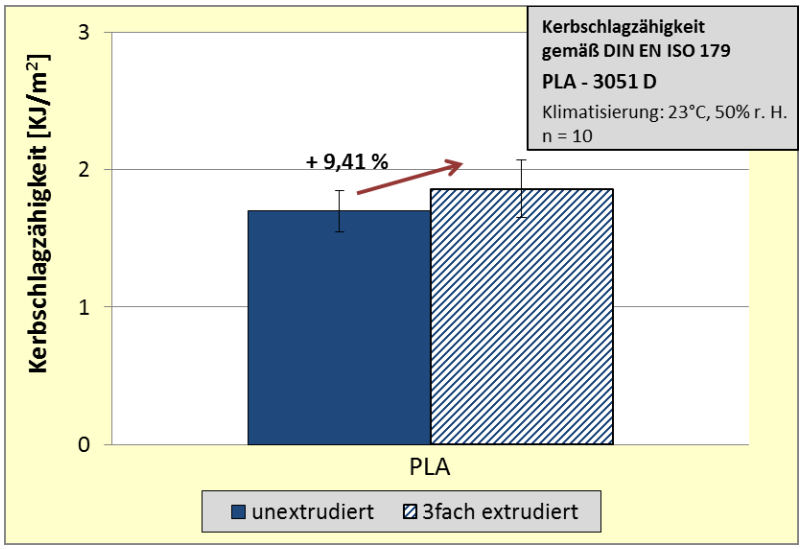


Abbildung 3–13: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit von unextrudiertem und 3fach extrudiertem PLA

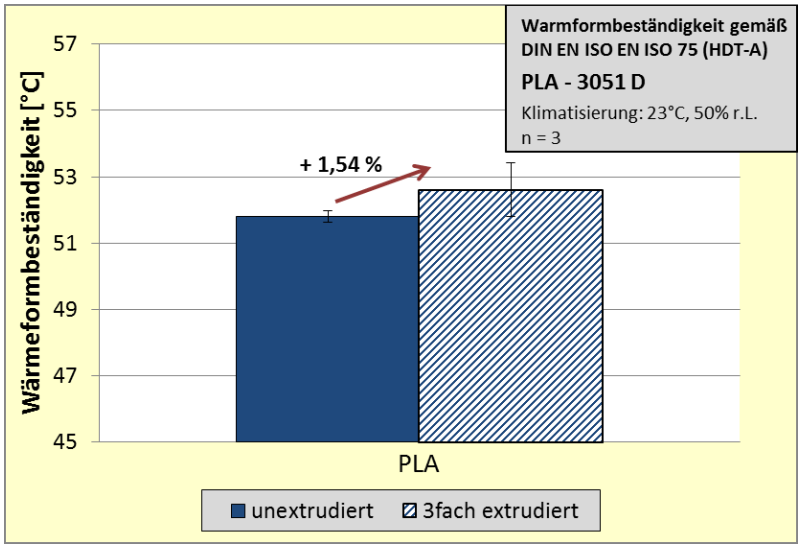


Abbildung 3–14: Vergleich der Warmformbeständigkeit von unextrudiertem und 3fach extrudiertem PLA

Auch bei der Untersuchung mittels HDT konnte nur eine geringe Steigerung der Warmformbeständigkeitstemperatur festgestellt werden. So steigt diese Temperatur nach einer 3fach Belastung nur um 0,8 °C bzw. 1,54 % an (Abbildung 3–14). Allerdings fällt laut Norm dieser leichte Anstieg in den Rahmen der Untersuchungsstreuung (tatsächlichen Abweichung der Warmformbeständigkeitstemperatur erst bei einer Veränderung von mindestens 2 °C, vgl. EN ISO 75). Somit kann anhand dieser Untersuchungen kein Rückschluss auf das Abbauverhalten gezogen werden.

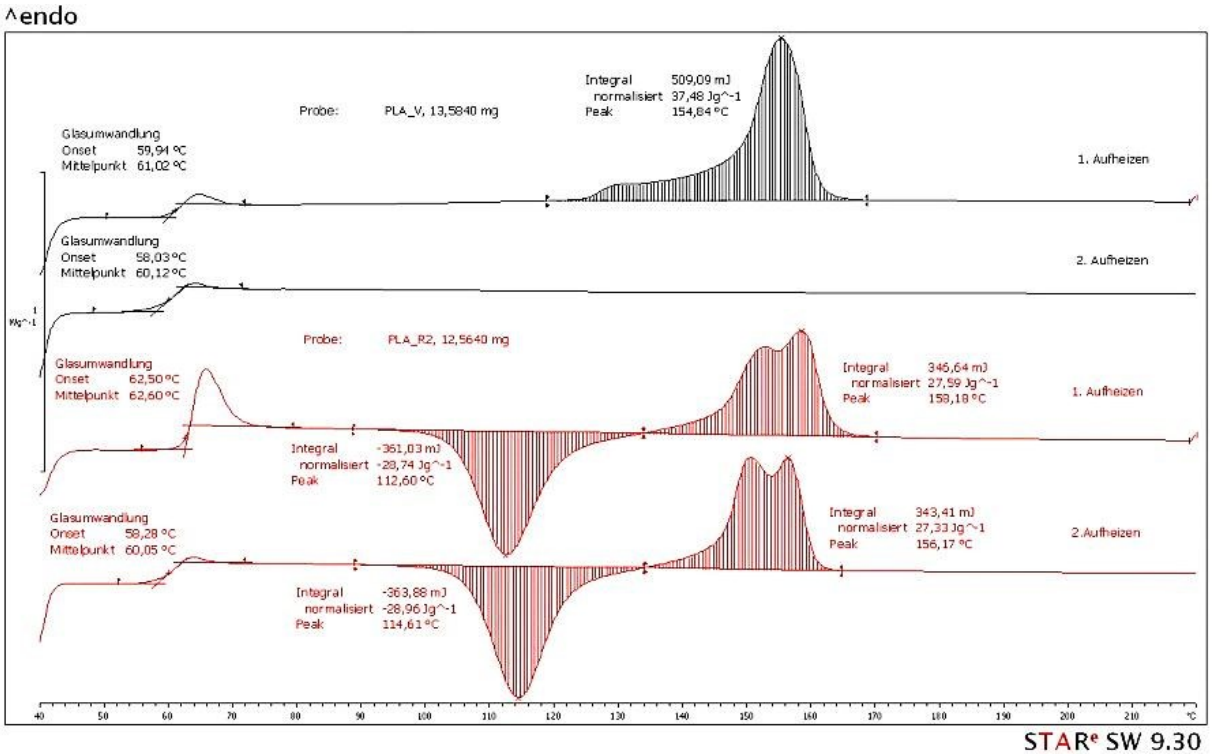


Abbildung 3–15: DSC-Kurve von un- (schwarze Kurve) und 3fach extrudiertem (rote Kurve) PLA

Ebenso konnten Veränderungen anhand der DSC-Kurven ausgemacht werden (vgl. Abbildung 3–15): So zeigt das unbelastete Material in der 1. Aufheizkurve nur einen Glasübergangspunkt sowie einen, während nach der Mehrfachbelastung des PLAs zusätzlich eine Nachkristallisationszone zu erkennen ist. Dies lässt darauf schließen, dass bei dem unbehandelten Material bereits teilkristalline Bereiche vorliegen. Davon abgesehen zeigen die erstgenannten Punkte jedoch nur sehr geringe Abweichungen: So liegen sowohl die ausgewiesenen Glasübergangspunkte als auch die Schmelzbereiche an nahezu identischen Punkten. Als entscheidenden Unterschied ist jedoch das Fehlen des Schmelzbereiches in der 2. Aufheizkurve des unbelasteten Materials zu bemerken, während dieser nach einer 3fachen Belastung zu erkennen bleibt. Zu einem Fehlen des Schmelzbereiches kann es kommen, wenn eine Probe bei einer relativ hohen Kühlgeschwindigkeit glasartig amorph erstarrt, so dass beim zweiten Aufheizen kein Schmelzpeak mehr auftritt (150). Zudem können auch bestimmte, meist metastabil vorliegende Kristallmodifikationen von Kunststoffen nur in Anwesenheit bestimmter Lösemittel kristallisieren, so dass es bei einer zweiten Aufheizung ebenfalls nicht zu einem eindeutigen Schmelzpeak kommen kann (150). Hier kann jedoch von ersterem ausgegangen werden, da nach einer Mehrfachbelastung der Schmelzpeak deutlich zu erkennen bleibt. Dass jedoch nach einer 3fachen Extrusion sowohl in der 1. als auch der 2. Aufheizung ein Peak im Schmelzbereich deutlich zu erkennen ist, obwohl die gleiche Kühlrate verwendet wurde, wie bei dem unbehandelten PLA, zeigt eindeutig, dass ein Abbau und damit eine Veränderung der molekularen Struktur stattgefunden hat.

Somit konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen festgestellt werden, dass es trotz einer eindeutigen Veränderung der rheologischen Eigenschaften und der Molmassenverteilung nur zu marginalen Unterschieden in den mechanischen Eigenschaften des PLA kommt.

Aufgrund der führenden Marktstellung im Bereich der chemisch nicht strukturgleichen Biopolymere wurden jedoch auch an diesem PLA-Typ gleicher Charge weitere Untersuchungen vorgenommen. Dabei wurde auch dieses Material weiteren Extrusionsschritten (bis zu 10fach) unterzogen und somit stärker belastet, als in den vorangegangen Untersuchungen. Bei der Auswertung der Untersuchungen konnte ein den vorausgegangenen Untersuchungen ähnlicher Verlauf der Ergebnisse festgestellt werden (vgl. Abbildung 3–16 bzw. Tabelle A-8 im Anhang). So zeigt auch hier die Ermittlung des Schmelzindexes die deutlichste Veränderung. Allerdings erfolgt nach der 3fachen Extrusion mit zunehmenden Extrusionsschritten eine nur noch marginale Steigerung des Schmelzindexes. Somit scheint nicht ausschließlich die Anzahl der Rückführungen maßgeblich für die Schädigung des Materials. Auf eine Untersuchung mittels GPC für die Bestimmung der Molmassenverteilung musste dabei ebenfalls verzichtet werden.

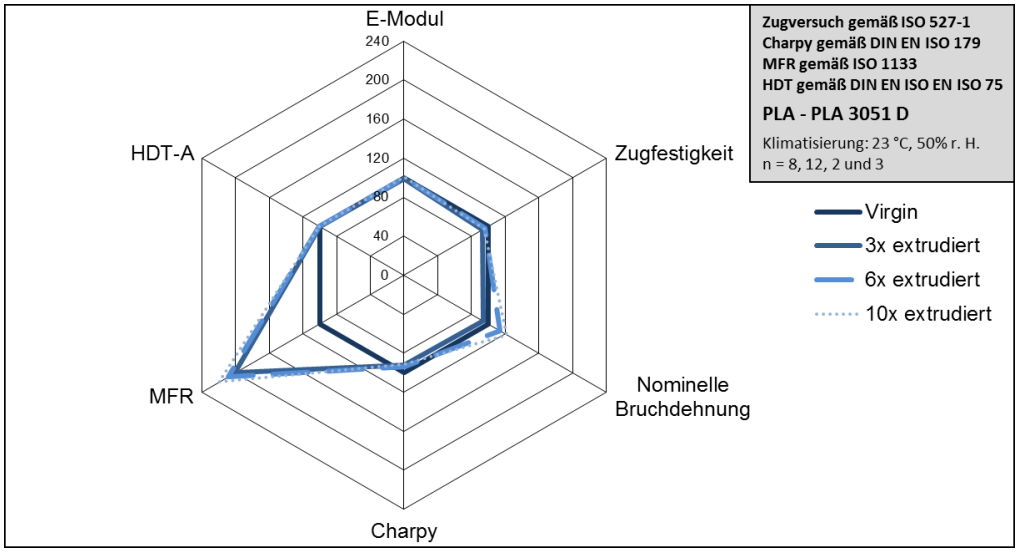


Abbildung 3–16: Prozentualer Vergleich verschiedener Eigenschaften von un- und mehrfach extrudiertem PLA

Alle weiteren Parameter zeigen – mit Ausnahme der nominellen Bruchdehnung – nur sehr geringe Veränderungen, die vernachlässigt werden können. Die nominelle Bruchdehnung allerdings verhält sich vergleichbar den Ergebnissen der vorangestellten Untersuchungen zur ausschließlich 3fachen Belastung. Dabei kann ebenfalls eine Steigerung der Veränderung mit zunehmender Anzahl der Extrusionsschritte festgestellt werden. Trotzdem bleiben generell bei dieser starken Belastung von bis zu 10 Extrusionsschritten die mechanischen Eigenschaften konstant und zeigen nur sehr geringe Veränderungen. Somit scheinen hauptsächlich die rheologischen Eigenschaften von der Recyclingbeanspruchung betroffen.

3.1.1.3 Veränderung der Eigenschaften von PHBV durch Mehrfachextrusion

Bei der Betrachtung der Eigenschaftsveränderung von PHBV soll ebenfalls zunächst die Molmassenverteilung betrachtet werden. Dabei musste für die gemessenen Molmassen festgestellt werden, dass sich das zu untersuchende Material auch bei einer deutlichen Verlängerung der Lösungszeit nicht vollständig lösen ließ. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch den hohen Kristallisationsgrad begründet, den dieser Werkstoff aufweist. So liegt die Glasübergangstemperatur von PHBV mit ca. 4 °C unterhalb der Raumtemperatur, so dass nach der Verarbeitung schnell eine Nachkristallisation erfolgt (vgl. auch Kapitel 2.1.2.3). Daher beziehen sich die angegebenen Molmassen für das PHBV ausschließlich auf den gelösten Anteil. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es durch eine mehrfache Extrusion nicht zu einer Veränderung des Lösungsverhaltens kommt, so dass die ermittelten Werte miteinander verglichen werden können.

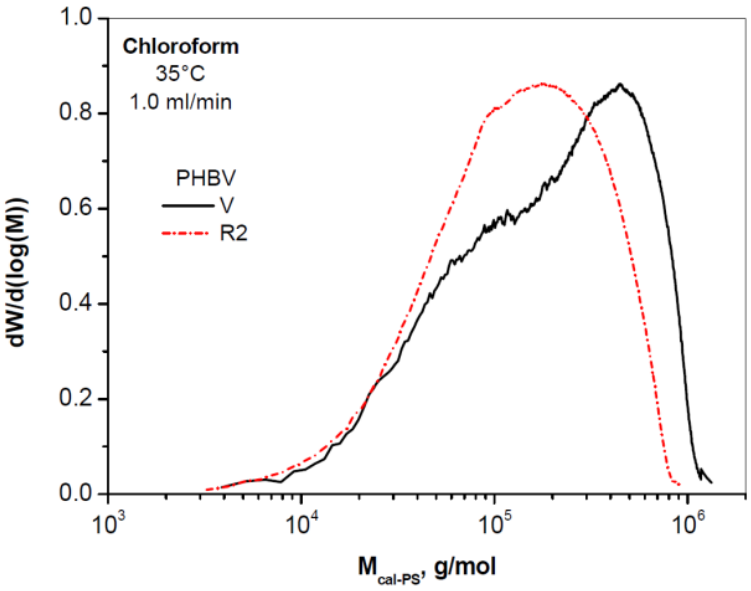


Abbildung 3–17: Vergleich der Molmassenverteilung von un- (V) und 3fach (R2) extrudiertem PHBV

Bei der Auswertung der Molmassenverteilung konnte festgestellt werden, dass es aufgrund der mehrfachen Extrusion zu einer deutlichen Verschiebung der Verteilungskurve hin zu den kürzeren Molekülketten kommt (vgl. Abbildung 3–17). Daher fällt auch das molekulare Gewichtsmittel eindeutig ab (vgl. auch Tabelle A-9 im Anhang B.1). Auch wenn sich das PHBV nicht vollständig lösen ließ, kann anhand dieses Ergebnisses jedoch klar auf einen durch die Mehrfachextrusion indizierten Molekülabbau geschlossen werden.

Aufgrund dieser deutlichen Verschiebung des Gewichtsmittels kommt es auch zu einer deutlichen Veränderung der mechanischen Eigenschaften: So zeigt die Auswertung, dass PHBV – verglichen mit den Auswertungen von PTT und PLA – die stärksten Veränderungen nach einer 3fachen Extrusion (vgl. Abbildung 3–18, Werte der Neuware = 100 %) aufweist. Dabei fällt auf, dass sowohl die nominelle Bruchdehnung als auch die Zugdehnung deutlich abnehmen, während die weiteren Parameter nur eine geringe Abweichung von den Werten der Neuware zeigen. So ist davon auszugehen, dass durch eine Verkürzung der Ketten des Blockcopolymers PHBV teilweise eine Trennung der beiden Bestandteile (Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure) erfolgt, die zu einer Erhöhung der Kristallinität führt. So nimmt – wie in Kapitel 2.1.2.3 näher beschrieben – mit abnehmender Länge der Seitenketten bzw. abnehmenden Comonomeranteilen die Kristallinität des Werkstoffes zu, so dass es zu einer Versprödung des Werkstoffes kommt. Dies kann mit den Ergebnissen der Zugprüfung und insb. den Dehnungswerten bestätigt werden.

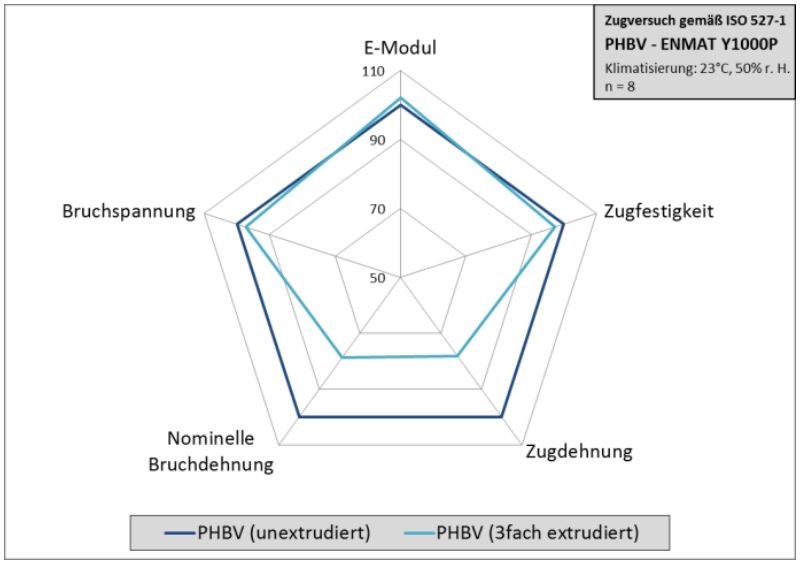


Abbildung 3–18: Prozentualer Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von un- und 3fach extrudiertem PHBV

Die weiteren mechanischen Kennwerte zeigen dagegen nur teilweise aussagekräftige Ergebnisse. So konnte bei der Auswertung der Kerbschlagzähigkeit keine signifikante Veränderung des Wertes festgestellt werden (Abbildung 3–19). Zwar ist eine leichte Steigerung um 2,21 % verglichen mit dem unbehandelten Material nachweisbar, allerding relativiert sich diese bei der Betrachtung der absoluten Werte (0,03 $\frac{kJ}{m^2}$, vgl. Tabelle A-9, Anhang B.1) und der dazugehörigen Streuung.

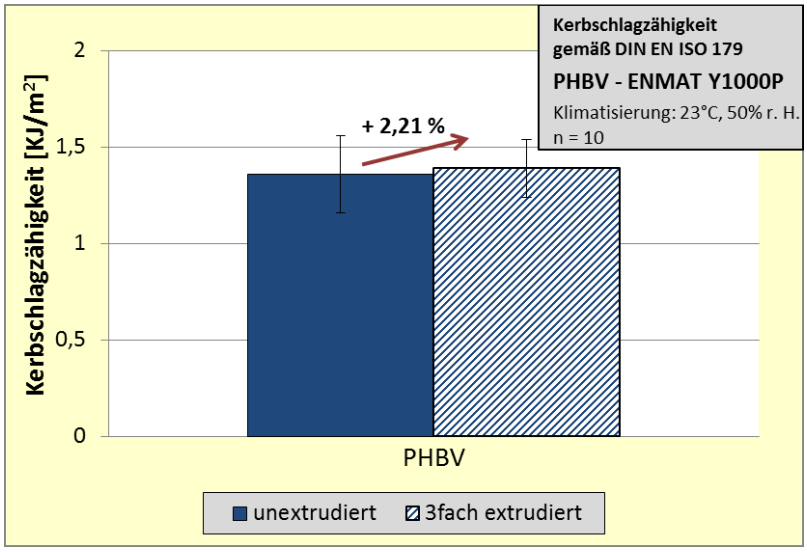


Abbildung 3–19: Kerbschlagzähigkeit von un- und 3fach extrudiertem PHBV

Bei dem Vergleich der Warmformbeständigkeitstemperatur des mehrfach extrudierten PHBVs mit der Neuware hingegen konnten deutlichere Abweichungen festgestellt werden: So zeigt der 3fach extrudierte Werkstoff eine Steigerung dieses Kennwertes um über 2 °C (2,66 %, vgl. ebenfalls Tabelle A-9). Dieser Anstieg kann eindeutig auf die Versprödung des Werkstoffes und damit die Steigerung

der Kristallinität zurückgeführt werden, da sich durch eine Veränderung der molekularen Struktur durch den höheren Kristallisationsgrad auch die Wärmebeständigkeit erhöht.

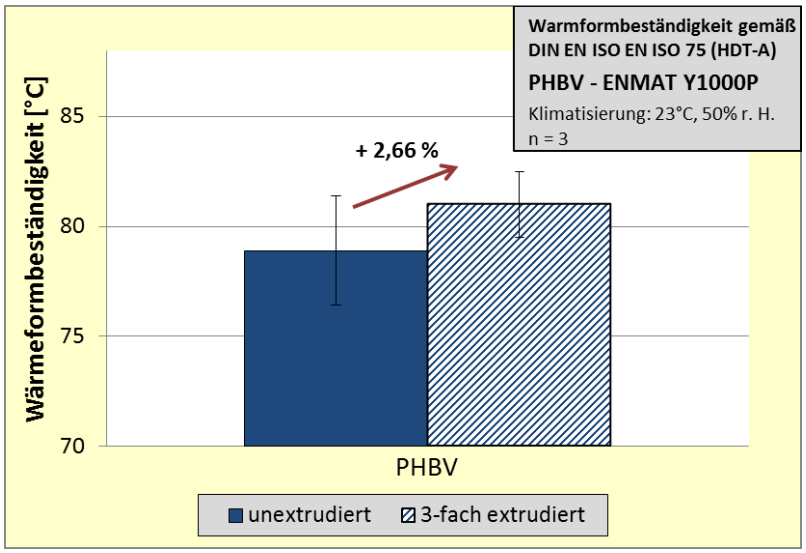


Abbildung 3–20: Warmformbeständigkeit von un- und 3fach extrudiertem PHBV

Auch bei diesem Material erfolgte eine Untersuchung mittels DSC (vgl. Abbildung 3–21 bzw. größere Abbildung A–63 im Anhang).

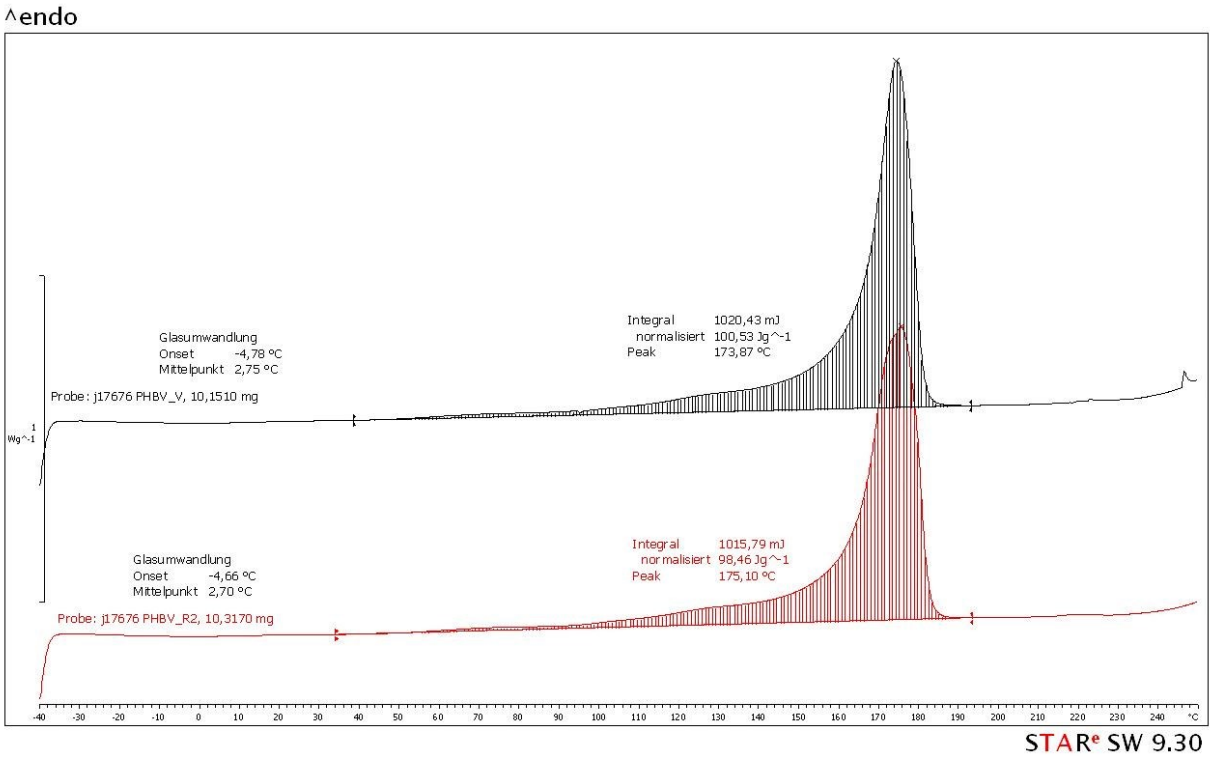


Abbildung 3–21: DSC-Kurve von un- (schwarze Kurve) und 3fach extrudiertem (rote Kurve) PHBV

Hierbei konnten kaum Veränderungen des mehrfach belasteten PHBV im Vergleich zur Neuware festgestellt werden. So zeigen weder der Glasübergangspunkt noch der Schmelzbereich signifikante Veränderungen.

Somit kann ebenfalls bei PHBV davon ausgegangen werden, dass eine Beeinflussung des Werkstoffes hauptsächlich im Bereich der rheologischen Eigenschaften festzustellen ist. Allerdings können bereits erste Anzeichen in den mechanischen Kennwerten ausgemacht werden, die allerdings bei einer 3fachen Extrusion noch gering ausfallen. Auf eine Ermittlung der Eigenschaftsveränderungen nach einer 10fachen Extrusion wurde dabei bei diesem noch wenig auf dem Markt vertretenem Biopolymerwerkstoff aus Kostengründen verzichtet.

3.1.2 Diskussion der verschiedenen Ergebnisse

Bei vielen Biopolymeren wie bspw. in dieser Arbeit untersuchten PLA-Blend konnten nach einer 3fachen thermo-mechanischen Belastung auf molekularer Ebene nur leichte Abweichungen im Vergleich zur Neuware festgestellt werden. Das bedeutet, dass diese Biopolymere keiner Veränderung in Bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften unterliegen.

Jedoch können bei anderen Biopolymeren, vornehmlich bei denen, die ausschließlich als Polyester vorliegen, wie bspw. das reine PLA, bereits durch eine geringe Anzahl an Rückführungen (3fache Extrusion) erste Schädigungen anhand der Rheologie festgestellt werden, die auch zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften führen. Bei allen Werkstoffen wurde dabei auf eine sorgfältige Verarbeitung (bspw. ausreichende Trocknung) geachtet und die Herstellerempfehlungen berücksichtigt. Dies bedeutet jedoch keine besonders schonende Behandlung und Verarbeitung: So wurde für alle Werkstoffe der gleiche Schneckenaufbau, ein gleichmäßiger Füllgrad von ca. 0,2 $\left[\frac{kg \cdot min}{h}\right]$ und ein gleichbleibendes Temperaturprofil für das jeweilige Biopolymer während der Extrusion verwendet. Trotzdem konnte bei verschiedenen Werkstoffen eine Abbaureaktion nach nur drei Recyclingstufen festgestellt werden.

Dabei zeigte sich, dass sich das PTT etwas weniger stabil im Vergleich zum PLA verhält, wobei der dritte Werkstoff, PHBV, die deutlichste Abbaureaktion nach einer 3fach Extrusion zeigt. Bei den beiden Erstgenannten fällt allerdings auf, dass sich diese Polyester bis zu einer 3fachen Extrusion vergleichbar verhalten, während sie sich nach einer 10fachen Extrusion deutlich unterscheiden. Dies ist vermutlich durch die geringere Anzahl der Esterverbindungen und den zunächst stabilisierend wirkenden aromatischen Ring des PTT-Moleküls begründet (vgl. auch Abbildung 2–12 mit Abbildung 2–5). So kann davon ausgegangen werden, dass das PTT aufgrund dieses molekularen Aufbaus zwar zunächst stabil ist, jedoch bei ausreichender Belastung seine Struktur verliert. Dies konnte auch bei

der Untersuchung der Molmassenverteilung mittels GPC nachgewiesen werden: Während bei PTT das Molekulargewichtsmittel über 11 % sinkt, sinkt es bei PLA nur um etwa 10 %. Dieser Unterschied scheint zunächst marginal, allerdings gibt er bereits einen Hinweis auf das weitere Verhalten.

Dies lässt darauf schließen, dass hier eine Hydrolyse oder Oxidation als Abbaureaktion innerhalb dieser mehrfachen Belastung stattgefunden hat. Diese Arten des chemischen Abbaus durch die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Wasser treten vor allem bei Kunststoffen mit hydrolysierbaren Gruppen, wie Ester- oder Amidgruppen, auf und betreffen somit hauptsächlich Polyester, unabhängig von ihrer Rohstoffbasis. Eine Oxidation erfolgt dabei durch eine Radikalisierung des Werkstoffes, die durch Wärme oder auch eine mechanische Belastung eingeleitet werden kann. Das entstehende Radikal reagiert anschließend durch die Anwesenheit von Luft oder Wasser auf zwei Arten: So kann es mit weiteren radikalisierten Materialmolekülen in Wechselwirkung treten und damit eine Vernetzung hervorrufen, die zu einer Versprödung des Materials führt (151). Weiterhin kann es zu einer Sättigung der Materialmoleküle kommen, die eine Verkürzung der Molekülketten zur Folge hat bzw. zu einem Kettenabbau führt. Dies erhöht die Elastizität des Materials. Dabei können die beiden Reaktionsvorgänge der Oxidation sowohl ausschließlich als auch parallel erfolgen. Bei der Hydrolyse hingegen kommt es durch die Anwesenheit von Wasser zu einer Umkehrung der Polykondensationsreaktion und somit zur Spaltung von Molekülketten. Dies hat eine Senkung der Kristallinität und damit eine Verringerung der Sprödigkeit zur Folge (151). Neben der Anwesenheit von Restfeuchte im Polymer beschleunigt dabei vor allem eine erhöhte Temperatur während der Verarbeitung die Abbauvorgänge (151). Eine Vortrocknung der Materialien kann dabei eine vorzeitige Hydrolyse hemmen, eine endgültige Inhibition wird dadurch jedoch – wie in den Untersuchungen nachgewiesen wurde – nicht erreicht.

Allerdings konnte bei der Untersuchung von PTT festgestellt werden, dass sich dieses Material in den beiden Untersuchungsschritten (3fache und 10fache Mehrfachbelastung) trotz fast identischer Verarbeitungsbedingungen (Unterschied in der Extrusionstemperatur: 3fach 260 °C, 10fach 240 °C, vgl. Tabelle 2-17) unterschiedlich verhält, auch wenn hierbei zwei unterschiedliche Material-Chargen verwendet wurden. So zeigen die Untersuchungsergebnisse des 3fach belasteten Materials eine elastische Materialveränderung, während sich das 10fach extrudierte PTT stark versprödet zeigt. So kann davon ausgegangen werden, dass scheinbar sowohl der Chargenunterschied als auch die in geringem Maße niedrigere Extrusionstemperatur Einfluss auf das Abbauverhalten bzw. die -art des Werkstoffes hat. Allerdings ist in diesem Fall auch die Wiederholbarkeit der Untersuchung fraglich. PLA hingegen zeigt ausschließlich eine Erhöhung der Elastizität, was auf einen Abbau der Molekülketten und damit wahrscheinlich die Hydrolyse dieses Werkstoffes zurückgeführt werden kann. Dabei scheint die Anzahl der Rückführungen nicht entscheidend für den Grad des Abbaus: So stellt sich bereits nach einer 3fachen Extrusion eine Schädigung des Materials ein, die durch weitere Extrusionsschritte nur noch

marginal erhöht wird. Generell zeigen hier jedoch die rheologischen Eigenschaften die größten Veränderungen und nur eine geringe Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften.

Biopolymer	**Veränderung mehrfach extrudiert zu unextrudiert**								
	Viskosität (Fließkurve)	Zugfestigkeit		Bruch-dehnung		Kerbschlag-zähigkeit		HDT	
	3fach	3fach	10fach	3fach	10 fach	3fach	10fach	3fach	10 fach
PTT Sorona EP Typ 3301 NC010	↓	↔	↔	↑	↓↓	↓	↓↓	↓↓	↔
PLA PLA 3051 D	↓	↔	↔	↑	↑	↔	↔	↔	↔
Bio-PA Akromid S3 1	↔	nicht ermittelt							
PHBV ENMAT Y1000P	nicht messbar (anhand MFR = ↓↓)	↔	nicht ermit-telt	↓	nicht ermit-telt	↔	nicht ermit-telt	↑	nicht ermit-telt
thermopl. Stärke Bioplast GF 106/02	↔	nicht ermittelt							
Stärkeblends Mater-Bi YI01G	↔	nicht ermittelt							
PLA-Blends Ecovio C2203	↔	nicht ermittelt							

↔ = unverändert || ↑ **bzw.** ↓ = steigen bzw. sinken des Wertes im Vergl. zum unextrudierten Material (mehrfache Darstellung unterstreicht den Effekt)

Tabelle 3-2: Schematische Darstellung der Eigenschaftsveränderung der mehrfach extrudierten Werkstoffe

Wie bereits weiter oben angedeutet zeigt PHBV nach einer 3fachen Extrusion die stärksten Veränderungen der mechanischen Eigenschaften. Bei diesem Blockcopolyester ist neben einer Hydrolyse ebenfalls von einer Oxidation als Abbaureaktion auszugehen: So weist dieses Material bei hohen Temperaturen bereits eine Oxidationsempfindlichkeit auf und beginnt somit unter Einwirkung von Luft oberhalb der Schmelztemperatur hauptsächlich im Bereich der der HB-armen PHV-Bestandteile oxidativ abzubauen (vgl. auch Kapitel 2.1.2.3) (93). Da ein hoher Gehalt an PHV-Bestandteilen im PHBV die Flexibilität des Werkstoffes und damit das Maß der Dehnbarkeit erhöht, führt ein oxidativer Abbau dieser Molekülbestandteile zu einer Versteifung des Materials. Somit kann anhand der Untersuchungsergebnisse nachgewiesen werden, dass bereits nach drei Recyclingschritten durch Hydrolyse und Oxidation unterschiedliche Kettenbestandteile abgespalten werden. Dies führt letztendlich zu einer Versteifung des Materials und konnte auch durch die Messung der Molmassenverteilung mittels GPC festgestellt werden (sinken des Molekulargewichtsmittels um 69 %). Dadurch konnte festge-

stellt werden, dass ein Abbau stattgefunden hat, der zu einer Steigerung der Kristallisation und damit verbunden zu einer Versprödung des Werkstoffes führte. Aufgrund der eindeutigen Ergebnisse und dem geringen Marktanteil wurde auf eine Ermittlung der Eigenschaftsveränderungen nach einer 10fachen Extrusion aus Kostengründen verzichtet.

Tabelle 3-2 zeigt gemessen an den ermittelten Ergebnissen der Neuware zusammengefasst die schematische Eigenschaftsentwicklung der jeweiligen Materialien nach den Mehrfachbelastungen.

3.2 Post-Consumer Recycling

Um die Eigenschaftsveränderungen der konventionellen Kunststoffe bei einer potentiellen Kontamination mit Biopolymeren abschätzen zu können, erfolgt neben einer Auswertung der rheologischen, (thermo)-mechanischen und thermo-analytischen Eigenschaften auch eine Analyse der Oberfläche mittels REM (teilweise auch EDX) der vorsätzlich vermischten Werkstoffe. Anhand dieser Untersuchungen können Eigenschaftsveränderungen erklärt und Rückschlüsse auf die tatsächliche Mischbarkeit der unterschiedlichen Kunststoffe geschlossen werden.

Zur Vereinfachung der Darstellung der Zugprüfung wurden – ähnlich wie auch bei der Auswertung der mehrfach belasteten Pre-Consumer Werkstoffe – die ermittelten Werte des nicht kontaminierten konventionellen Werkstoffes als Referenzwert mit 100 % bestimmt. Auf eine Darstellung der Materialwerte der reinen, kontaminierenden Biopolymerproben wird dabei in den anschließenden Graphiken verzichtet, da diese Werte nicht zu einer Verbesserung der Übersichtlichkeit der Ergebnisdarstellung führen würden. Die vergrößerten Darstellungen sowie die absoluten Ergebnisse in Tabellenform, auch die der reinen Biopolymerproben, können chronologisch dem Anhang entnommen werden.

Für die Auswertung der DSC-Kurven erfolgen hier nur die Darstellungen eines jeweiligen Beispiel-Blends sowie die der reinen Materialien. Diese können – ebenfalls vergrößert – dem Anhang entnommen werden. Zusätzlich findet sich dort auch eine Tabelle, in der die weiteren Blends mit den charakteristischen Kennwerten aufgeführt sind.

3.2.1 Ergebnisse der Untersuchung

3.2.1.1 Eigenschaftsveränderung von PET durch die Kontamination mit PLA

Bei der Kontamination von PET (Lighter™ C93) mit PLA (Nature Works 3051 D) ergaben sich bereits bei der Verarbeitung der beiden Werkstoffe erste Komplikationen: So konnte bei der Vortrocknung der Materialien festgestellt werden, dass es zu einem Verkleben der Granulatkörner kommt.

Dies ist begründet durch den sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt (~ 50 ppm), den das PET für eine Weiterverarbeitung benötigt. Daher erfolgte eine gründliche Vortrocknung bei 140 °C für 4 h (vgl. auch Kapitel 2.3.2.3). Bei dieser Temperatur beginnt das eingeblendete PLA jedoch bereits zu erweichen, was zu einem Verklumpen der Granulate und damit zu Schwierigkeiten bei der weiteren Verarbeitung führt.

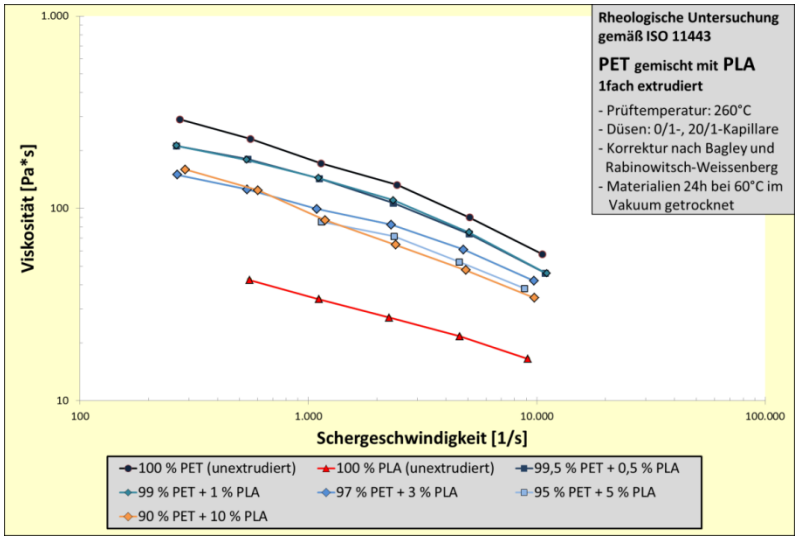


Abbildung 3–22: Fließkurvenvergleich von reinem PLA und PET sowie mit PLA kontaminiertem PET (1fach)

Um zu untersuchen, ob die Beimischung von PLA auch die technischen Eigenschaften des PET beeinflusst, erfolgt zunächst eine Betrachtung der Fließkurven. Hierbei kann bereits eine deutliche Veränderung der unterschiedlichen Probenkurven festgestellt werden, obwohl alle bei der gleichen Temperatur (260 °C, Schmelzpunkt des ausgewählten PET) gemessen wurden. Dabei muss zu diesen Prüfbedingungen angemerkt werden, dass für das reine PLA normalerweise die Messung bei 190 °C erfolgen würde. Dadurch ergibt sich für dieses Material eine deutlich niedrigere Viskosität als dies bspw. in den Untersuchungen zum Pre-Consumer Recycling festgestellt werden konnte. Ein direkter Vergleich mit den dort ermittelten Ergebnissen kann somit nicht erfolgen. Bei der Betrachtung der reinen Materialien im Rahmen der Kontamination konnte allerdings festgestellt werden, dass das PET eine gegenüber dem reinen PLA höhere Viskosität besitzt.

Bei den Blends kann zudem gezeigt werden, dass mit zunehmender PLA-Konzentration im hergestellten Blend die Viskosität immer weiter abnimmt. Dabei kann gut die unterschiedliche Konzentration des PLAs in den Fließkurven erkannt werden: Während sich die Kurven von 0,5 und 1 %igem PLA-Anteil kaum unterscheiden, nimmt die Viskosität mit steigendem PLA-Anteil weiter ab.

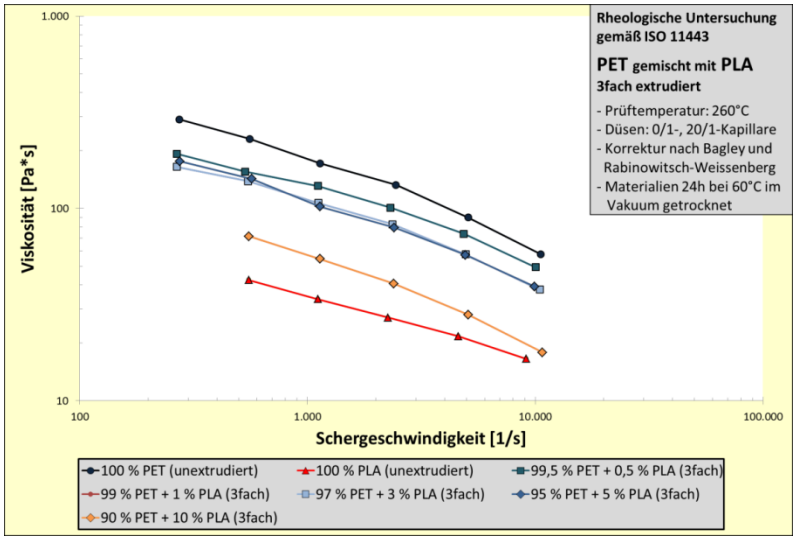


Abbildung 3–23: Fließkurvenvergleich von reinem PLA und PET sowie mit PLA kontaminiertem PET (3fach)

Dieser allgemeine Effekt kann nach einer 3fachen Extrusion der Blends noch geringfügig verstärkt werden und ist durch eine zunehmende Durchmischung der ungleichen Blendpartner und einem evtl. auftretenden Molekülabbau des PLAs bei der für diesen Werkstoff ungewöhnlich hohen Verarbeitungs- und Prüftemperatur begründet (vgl. Kapitel 2.3.2.1). Dabei bleibt die Erkennbarkeit der unterschiedlichen PLA-Konzentrationen erhalten.

Diese Tendenz ist auch beim Vergleich der MFR-Werte zu sehen. Dabei erscheint die Graphik zunächst widersprüchlich, da scheinbar der MFR-Wert des reinen, unextrudierten PLA um ein vielfaches geringer ist, als der des reinen PET und der Blends. Die Legende der Prüfparameter weist jedoch darauf hin, dass die Untersuchung des PLA unter anderen Bedingungen erfolgte, als dies beim Rest der Proben der Fall war. Diese Maßnahme war notwendig, da aufgrund der eminent hohen Fließfähigkeit des PLA bei 260 °C und 1,2 kg keine aussagekräftige Messung des MFR-Wertes möglich war. Somit kann festgestellt werden, dass der MFR-Wert des PLAs, der bei den gleichen Parametern gemessen würde, wie auch die restlichen PET-Proben, sehr hoch liegen würde. Mit diesem Wissen ist die generelle Steigerung der MFR-Werte der PET-Blends nachvollziehbar (vgl. Abbildung 3–24).

So konnte festgestellt werden, dass die Fließfähigkeit der 1fach extrudierten Blends den höchsten Wert bei einer Konzentration von 5 % zeigt. Die weiteren PLA-Gehalte führen zwar auch zu einer Steigerung dieses Kennwertes im Vergleich zum reinen PET, allerdings kann hier nicht vom PLA-Zusatz auf den MFR-Wert geschlossen werden. Neben dem bereits weiter oben angesprochenen thermischen Abbau kann dies zum großen Teil auf die Phasenmorphologie der entstandenen Blends zurückgeführt werden.

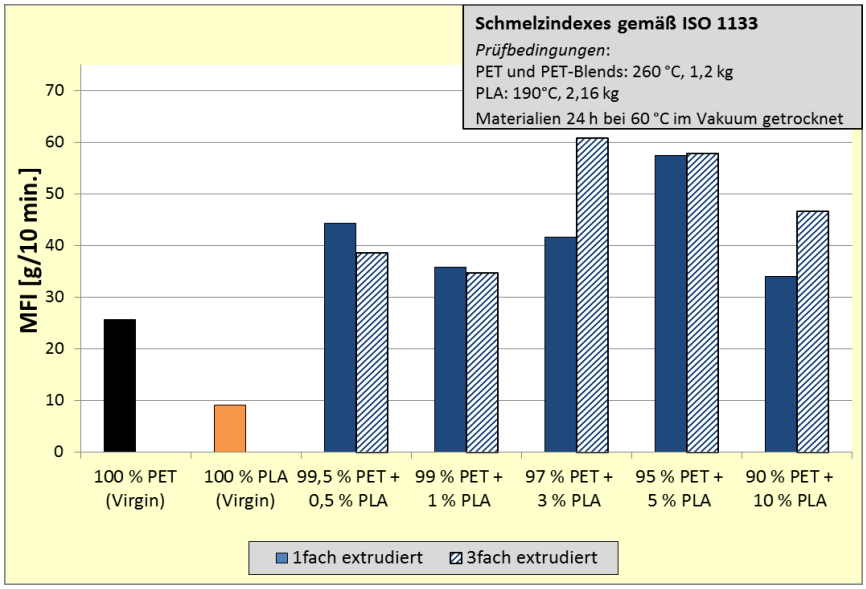


Abbildung 3–24: MFR-Werte von reinem PLA und PET sowie die Blends (1- und 3fach extrudiert)

So kann davon ausgegangen werden, dass es bei dieser Werkstoffkombination zu einer schlechten Anbindung kommt, so dass die beiden Materialien in zwei Phasen vorliegen. Mit steigendem Blendanteil kann es so zu einer Verschmelzung des zugemischten Anteils und damit zu unterschiedlichen Konzentrationen innerhalb der für die Untersuchung benötigten Granulatkörner kommen (vgl. Kapitel 1.2.4). Dies kann tendenziell auch für die MFR-Werte nach der 3fachen Extrusion festgestellt werden. Allerdings zeigt hier bereits die 3 %ige Konzentration den höchsten MFR-Wert. Dabei kann bei einem 3 und 10 %igen PLA-Gehalt eine deutliche Steigerung der Werte im Vergleich der 1fach extrudierten Blends festgestellt werden. So kann davon ausgegangen werden, dass sowohl die verbesserte Durchmischung der Blendpartner als auch der bereits oben erwähnte vorzeitige Molekülabbau des stark thermisch belasteten PLAs zu einer Abweichung der MFR-Werte im Vergleich zu den geringer belasteten Blends führt.

Diese These (schlechte Anbindung, Phasenverteilung) kann bei der Betrachtung der hergestellten Zugstäbe bestätigt werden. Diese sollten vor einer Auswertung der mechanischen Kennwerte analysiert werden, um ggf. auftretende Schwankungen in den diesen Untersuchungen diskutieren zu können. Betrachtet man die Zugstäbe der reinen Materialien (Abbildung 3–25 ganz links) sieht man zwei klare Materialien. Mit zunehmendem PLA-Gehalt in den Blends wurde jedoch eine Farbveränderung festgestellt: So zeigen die Materialien mit den geringen Konzentrationen an PLA bis maximal 1 % (3. und 4. Zugstab von links) zunächst nur einen trüben Kern, was auf eine Entmischung der beiden Materialien schließen lässt. Mit steigendem PLA-Gehalt erfolgt jedoch erst eine deutliche Farbänderung (3 % PLA, 3. Zugstab von rechts), um bei den höchsten Konzentrationen an PLA einen elfenbeinfarbenen Farbton anzunehmen (5 und 10 %iger Gehalt, Proben rechts außen).

Abbildung 3–25: Zugstäbe von PET und PLA sowie der Blends (1fach extr.)

Da es sich um das gleiche PLA handelt, wie es auch bei den Untersuchungen zum Pre-Consumer-Recycling, kann dabei auf die Farbveränderung, genauer, den trüben Kern geschlossen werden: So ist davon auszugehen, dass es sich – aufgrund der Kristallisationsfähigkeit nach einer mehrfachen thermomechanischen Belastung – um das kristallisierte PLA handelt. Zudem erscheinen aufgrund der veränderten Lichtbrechung bei teilkristallinen Kunststoffen diese trübe (132) – je höher dabei die Kristallinität, desto geringer die Transparenz (132).

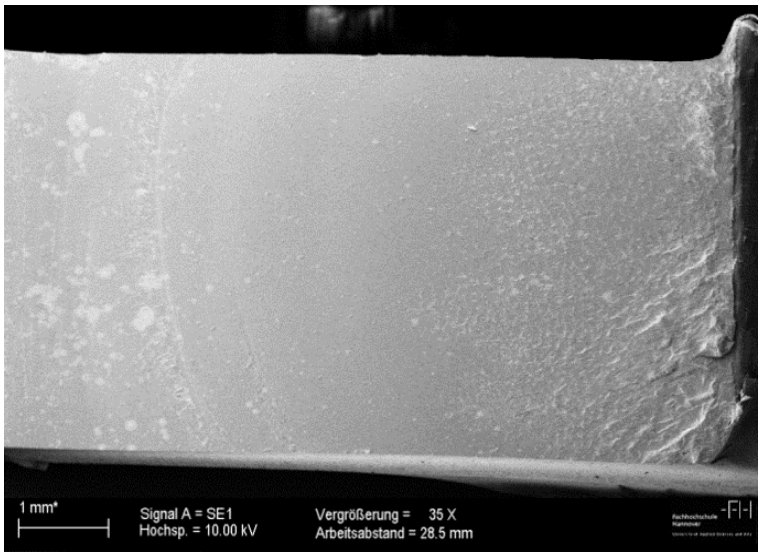


Abbildung 3–26: REM: Bruchfläche PET/PLA-Blend (5 %, 1fach extrudiert, 35fach)

Bei der näheren Betrachtung mittels REM hingegen konnte keine eindeutige Phasenbildung festgestellt werden. So zeigt weder die Oberfläche des 1fach extrudierten Blends mit einem PLA-Gehalt

von 5 % (siehe Abbildung 3–26), noch die des 3fach extrudierten Blends der gleichen Konzentration (Abbildung 3–27) besonderen Auffälligkeiten. Dies gilt auch für höhere Vergrößerungen. Die feinen Strukturen, die die jeweiligen Bruchflächen zeigen, sind auf die Erzeugung dieser mittels Pendelschlagwerk zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.3.6).

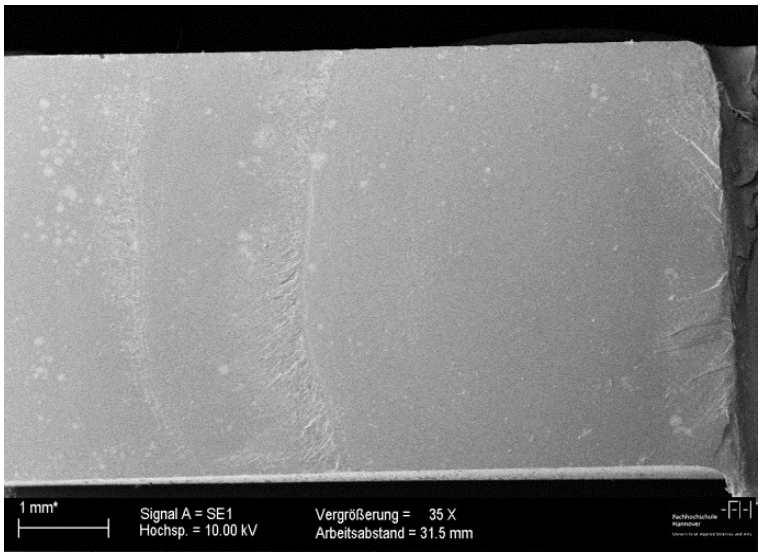


Abbildung 3–27: REM: Bruchfläche PET/PLA-Blend (5 %, 3fach extrudiert, 35fach)

Bei der Auswertung der mechanischen Eigenschaften konnten ebenfalls deutliche Veränderungen im Vergleich zum reinen PET festgestellt werden, die teilweise auch auf die bereits in den Zugstäben erkennbar entstandene Phasenmorphologie zurückgeführt werden können. Dabei wird die korrekte Zugprüfungsauswertung der kontaminierten Proben durch ein starkes Springen (besondere Kurvengeometrie) aus unbekannten Ursachen bei der Prüfung erschwert, so dass nicht alle Probenergebnisse ausgewertet werden konnten. Die auswertbaren Ergebnisse (vgl. auch Tabelle A-10 im Anhang) zeigen allerdings, dass die Werte stark schwanken (siehe Abbildung 3–28). Dabei zeigen die Zugfestigkeit und das E-Modul die geringsten Abweichungen. Die deutlichsten Schwankungen konnten bei der Bruchspannung sowie der nominellen Bruchdehnung festgestellt werden. Bei diesen Veränderungen ist jedoch nicht eindeutig auf den Gehalt an PLA im PET zu schließen: So zeigen bei der Zugdehnung die Werte bis zu einer Konzentration von 3 % PLA eine deutliche Steigerung, fallen jedoch ab einer Zugabe von 5 % wieder ab. Dabei bleiben die Werte über denen des reinen PETs. Für die nominelle Bruchdehnung hingegen kann sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme des Wertes im Vergleich zum Referenzmaterial festgestellt werden: So liegen die Werte der 3 und 5 %igen Konzentration unterhalb der PET-Bruch-dehnung, während die Werte der 1 und 10 %igen Zugabe darüber liegen.

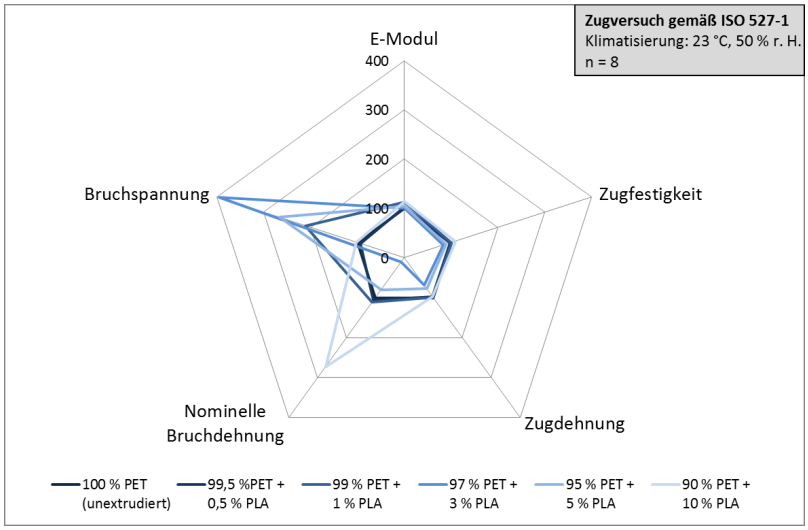


Abbildung 3–28: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PET sowie mit PLA kontaminiertem PET (1fach extrudiert)

Diese Unregelmäßigkeiten können auf eine schlechte Anbindung der beiden Komponenten und damit einer Phasenbildung der beiden Materialien hinweisen. So zeigen auch die Ergebnisse der 3fach extrudierten Werkstoffe leichte Schwankungen, so dass diese nicht auf eine schlechte Durchmischung zurückgeführt werden können (vgl. Abbildung 3–29 bzw. Tabelle A-13 im Anhang). Allerdings sind die Ergebnisse anhand der Werte des reinen PLA nachvollziehbar, da tendenziell eine Annäherung an dessen Kennwerte erfolgt.

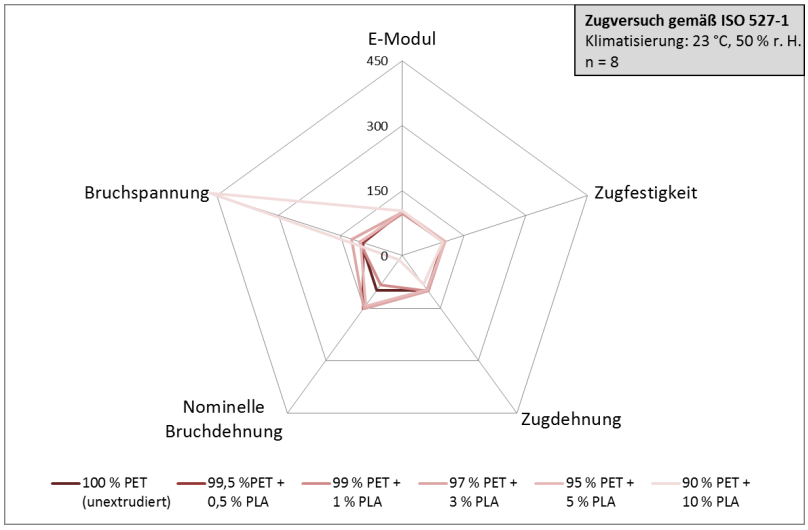


Abbildung 3–29: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PET sowie mit PLA kontaminiertem PET (3fach extrudiert)

Ebenso erfolgten Untersuchungen der Kerbschlagzähigkeit und Warmformbeständigkeit. Dabei ähneln sich bei der Bewertung der Kerbschlagzähigkeit generell die Werte von reinem PET und PLA (vgl. Abbildung 3–30). Trotzdem ist – auch unter Berücksichtigung der Standardabweichung – bei

den Blends mit einem PLA-Anteil von 0,5 und 1 % ein Anstieg zu erkennen. Die weiteren Werte sind, trotz der hohen Standardabweichung, mit denen der reinen Materialien vergleichbar. Auch die 3fache Extrusion zeigt dabei keine markanten Veränderungen.

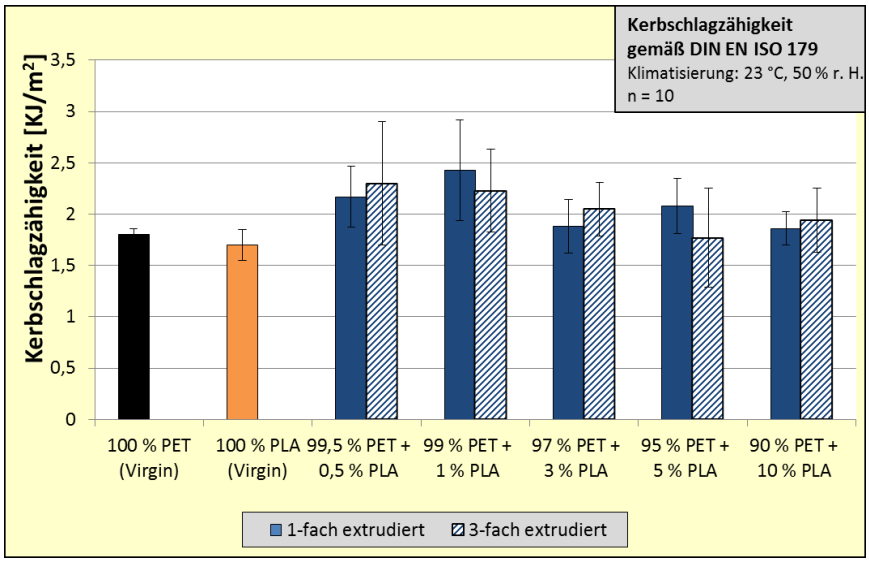


Abbildung 3–30: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit von reinem PLA und PET sowie deren Blends (1- und 3fach extrudiert)

Für die Untersuchung der Warmformbeständigkeit (Abbildung 3–31) wurde für alle Parameter das HDT-A-Verfahren (vgl. auch Kapitel 2.3.4.3) angewendet. Bei dieser Prüfung ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem reinen PET und PLA erkennbar:

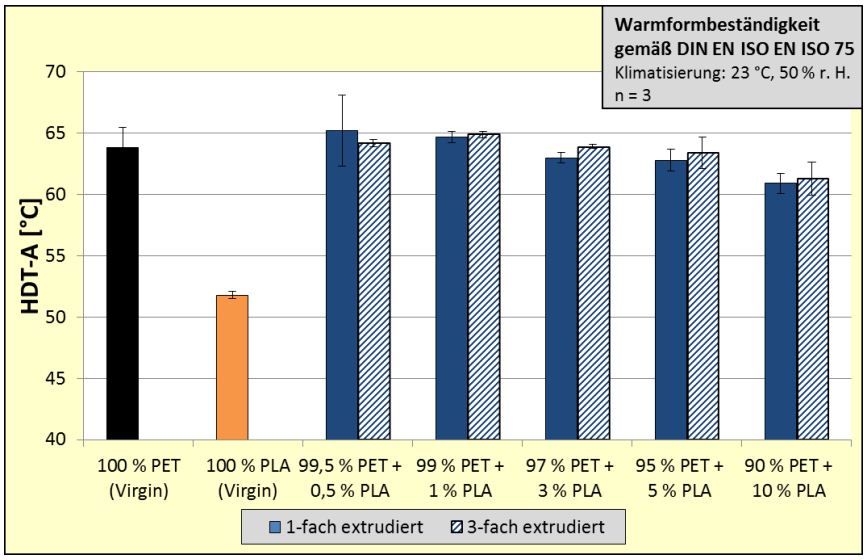


Abbildung 3–31: Vergleich Warmformbeständigkeit von reinem PLA und PET sowie deren Blends (1- und 3fach extrudiert)

Für die thermo-analytische Untersuchung der Blends muss zunächst eine DSC-Messung der reinen Materialien erfolgen. So zeigen die Kurven des unverblendeten PET sowohl einen eindeutigen Glasübergangspunkt (76–79 °C) als auch einen definierten Schmelzbereich (240–250 °C). Zusätzlich kann bei der zweiten Aufheizkurve eine Kristallisationszone bei ca. 160 °C festgestellt werden.

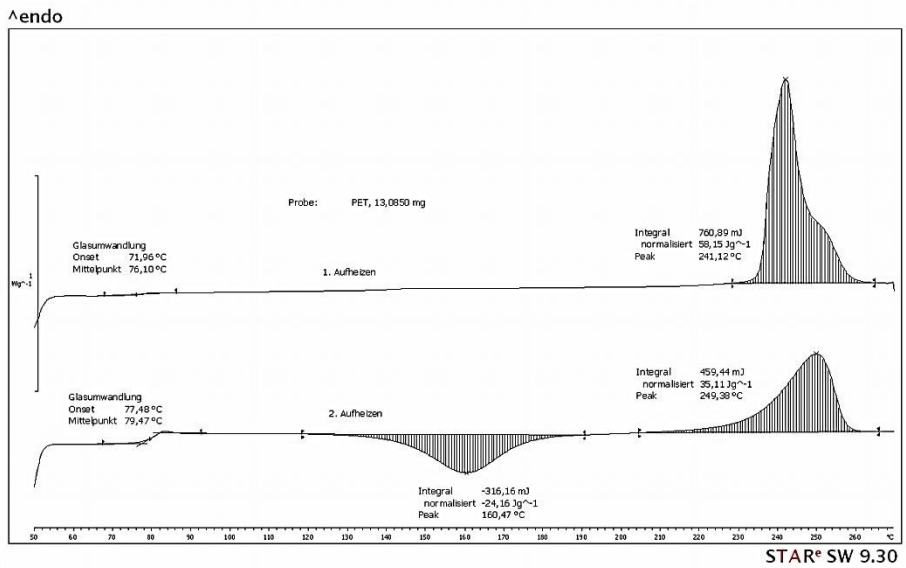


Abbildung 3–32: DSC-Kurven des reinen PET

Der verwendete PLA-Typ hingegen zeigt nur in der ersten Aufheizkurve sowohl Glasüberganspunkt (60–61 °C) als auch Schmelzbereich (155 °C); in der weiteren Aufheizkurve ist nur der Glasübergangspunkt zu erkennen.

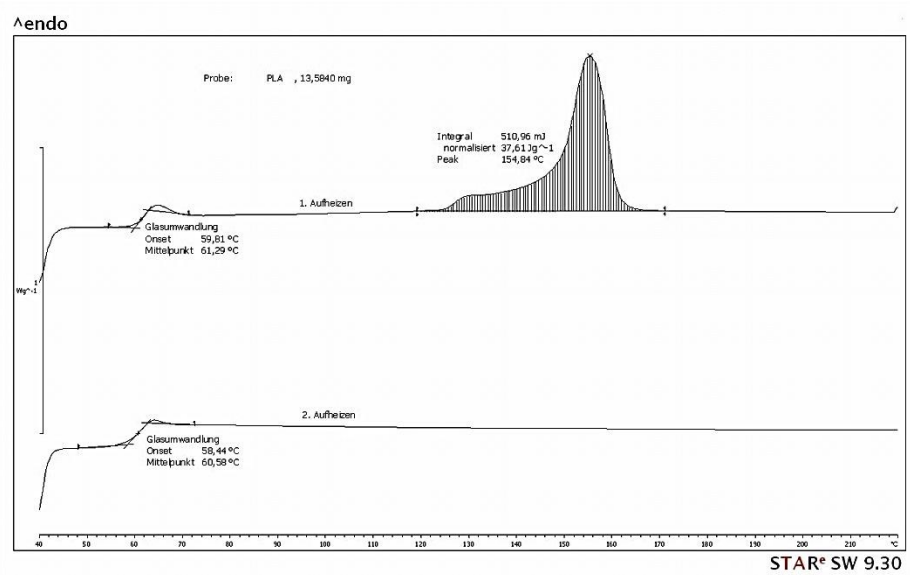


Abbildung 3–33: DSC-Kurven des reinen PLA

Dazu kann es kommen, wenn eine Probe glasartig amorph erstarrt und dadurch beim zweiten Aufheizen kein Schmelzpeak mehr zeigt, wie es durch relativ hohen Kühlgeschwindigkeit auftreten kann (vgl. auch Kapitel 3.1.1.2) (150).

Bei der Betrachtung der aus diesen beiden Rohmaterialien hergestellten Blends konnte festgestellt werden, dass beide verwendeten Werkstoffe in der untersuchten Kurve zu erkennen bleiben (Abbildung 3–34). Dies spricht für eine schlechte Anbindung der beiden Werkstoffe aneinander und korrespondiert somit mit den Ergebnissen der Zugprüfung. So zeigen die hier beispielhaft ausgewählten Messkurven der 1fach (schwarze Kurven) und 3fach (rote Kurven) extrudierten Blends die charakteristischen Glasüberganspunkte der beiden geblendeten Materialien.

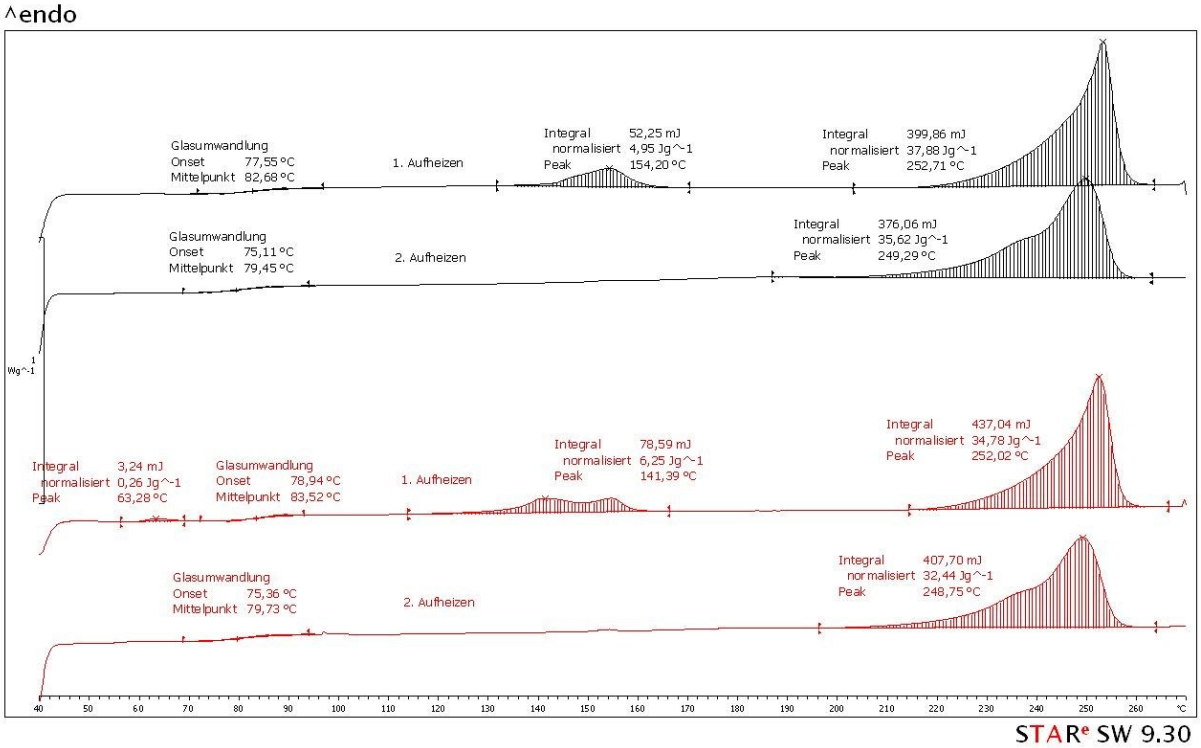


Abbildung 3–34: DSC-Kurven des Blendes aus PET und PLA (PLA-Gehalt 5 %); 1fach (schwarze Kurven) und 3fach extrudiert (rote Kurven)

Zudem sind in der 1. Aufheizung beider Blend-Varianten die beiden Schmelzbereiche beider Ursprungsmaterialien zu erkennen. Dabei lässt der abgeflachte Beginn des Schmelzbereiches auf ein Verflüssigen von zunächst der dünneren Kristallbereiche des Polymers schließen, während die weiteren erst bei weiter steigenden Temperaturen aufschmelzen. Dabei ist dieser Bereich für das PLA nach einer 3fachen Extrusion deutlich flacher und fällt gleichzeitig über einen breiteren Temperaturbereich aus. Diese Tatsache lässt auf eine anfangende Zersetzung dieses Materials durch die hohe Verarbeitungstemperatur schließen. In der zweiten Aufheizung hingegen ist – ähnlich dem Kurvenverlauf der reinen PLA-Probe – kein Schmelzbereich des PLA mehr zu erkennen. Zusammen mit den Ergebnis-

sen der weiteren Untersuchungen lässt dieser Kurvenverlauf somit auf keine Anbindung mit dazugehörigen negativen Eigenschaftsveränderungen bezogen auf reines PET-Rezyklat schließen.

Zusammengefasst heißt das für eine Veränderung der Eigenschaften des PET bei einer Zugabe von PLA:

- leichte Komplikationen bei der Trocknung der kontaminierten Granulate
- eindeutige Veränderungen in der Viskosität in Richtung des PLA
- optische Veränderung der Zugstäbe
- eindeutige Beeinflussung der (thermo-)mechanischen Eigenschaften
- keine Anbindung anhand der DSC-Messung erkennbar

3.2.1.2 Eigenschaftsveränderung von PS durch die Kontamination mit PLA

Bei der Vermischung des PS (Styron 634, GPPS) mit dem PLA (Nature Works 3051 D) konnten bei der Verarbeitung keine Besonderheiten oder Schwierigkeiten festgestellt werden. Dies gilt auch für die Auswertung der Fließkurven der mutwillig hergestellten Blends dieser Materialien, bei denen ebenfalls darauf geachtet wurde, alle Proben unter gleichen Prüfbedingungen (200 °C) zu untersuchen, um eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Blends zu gewährleisten.

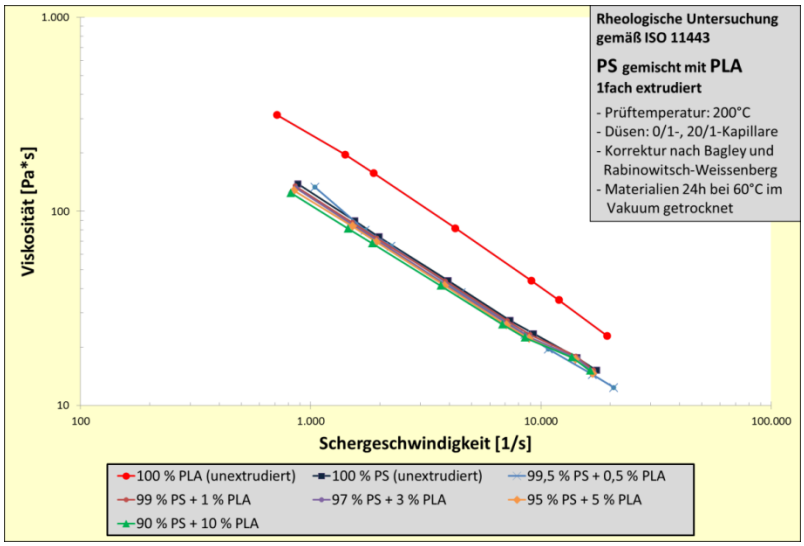


Abbildung 3–35: Fließkurvenvergleich: PLA, PS + mit PLA kontaminiertes PS (1fach extr.)

Bei den Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass sich die Werte der reinen Blendkomponenten stark in ihrer Viskosität über den gesamten Scherratenbereich unterscheiden. So ist die Viskosität

des PS bei 200 °C deutlich niedriger als die des reinen PLA, die Proben der Blends aus diesen Materialien streuen hingegen um die Werte des reinen PS. Dabei ist auffällig, dass mit steigendem PLA-Gehalt die Viskosität leicht unterhalb der des reinen PS sinkt (vgl. Abbildung 3–35), obwohl die Viskosität des reinen PLAs höher ist als die des reinen PSs.

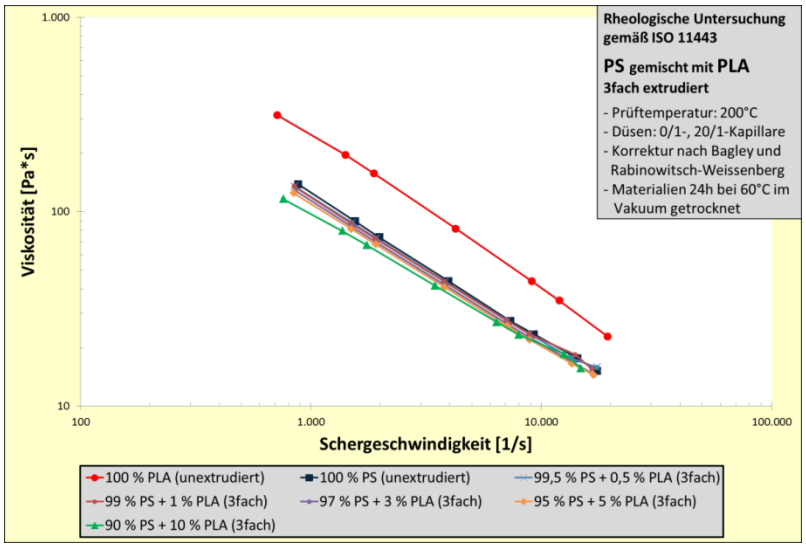


Abbildung 3–36: Fließkurvenvergleich: PLA, PS + mit PLA kontaminiertes PS (3fach extr.)

Dieser Effekt ist bei einer 3fachen Extrusion der Blends noch deutlicher zu erkennen und lässt auch hier – ähnlich der Untersuchung der Blends aus PET und PLA – auf einen vorzeitigen Abbau des PLAs aufgrund der für diesen Werkstoff zu hohen Prüf- und Verarbeitungstemperatur schließen (Abbildung 3–36).

Auch bei der Betrachtung der MFR-Werte unterschieden sich PS und PLA eindeutig: So zeigt hier das PS mit einem MFR von 5,12 $\frac{g}{10\,min}$ einen deutlich niedrigeren Wert als das PLA (9,12 $\frac{g}{10\,min}$, Abbildung 3–37). Die Blends mit einem verhältnismäßig geringen Anteil an PLA hingegen zeigen eine nur geringe Steigerung bezogen auf den Wert des reinen PS. Erst ab einem PLA-Gehalt von 5 % steigt der MFR-Wert über den des reinen PS bis er schließlich bei einer Konzentration von 10 % den Wert des reinen PLA erreicht (alle Werte der 1fach extrudierten Blends). Somit kann anhand des MFR-Wertes auf den PLA-Gehalt im Blend geschlossen werden. Bei der Untersuchung der Mehrfachextrusion hingegen wird bereits bei einem PLA-Gehalt von nur 0,5 % der MFR-Wert des reinen PLA erreicht und steigt mit einem PLA-Gehalt von 10 % auf bis zu 15,74 $\frac{g}{10\,min}$ an. Diese enorme Steigerung ist ein weiteres Indiz für den temperaturbedingten Molekülabbau des PLA, durch den – wie bereits in Kapitel 3.1.1.2 nachgewiesen – eine Steigerung der Viskosität hervorgerufen wird.

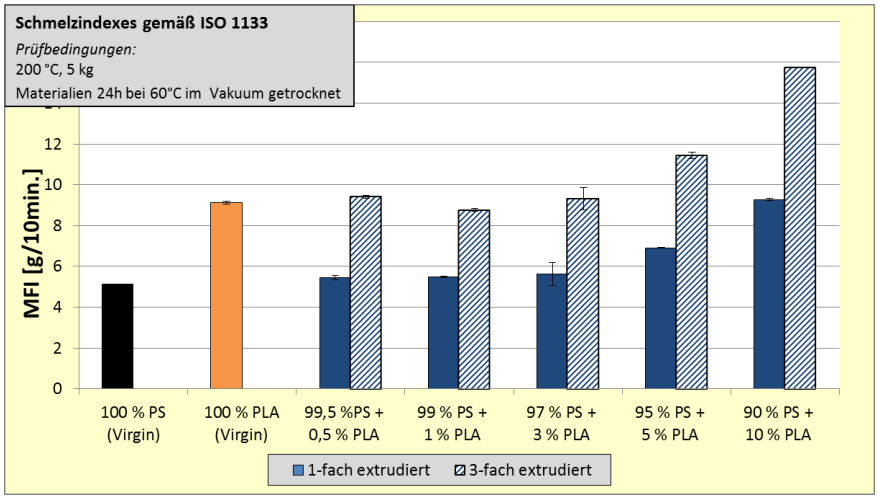


Abbildung 3–37: Vergleich des MFR-Wertes von reinem PLA und PS sowie deren Blends (1- und 3fach extrudiert)

Da jedoch auch hier von der Veränderung des MFR-Wertes auf den PLA-Gehalt geschlossen werden kann, kann gleichzeitig von einer guten Durchmischung der Komponenten ausgegangen werden. Ist diese Anbindung tatsächlich erfolgt, führt sie zu neuen Werkstoffeigenschaften, die auch in den weiteren Untersuchungen erkennbar sein müssten.

Die Betrachtung der Zugstäbe unterstützt diese These: So konnten hier keine Auffälligkeiten festgestellt werden, da auch bei PLA-Zusatz die Proben dem reinen PS-Zugstab gleichen. Auch die Betrachtung der Bruchflächenoberfläche mittels REM zeigt weder bei den 1fach (Abbildung 3–38) noch bei den 3fach extrudierten Blends (Abbildung 3–39) auch bei hohen Vergrößerungen Auffälligkeiten, die auf eine schlechte Durchmischung o. ä. schließen lassen.

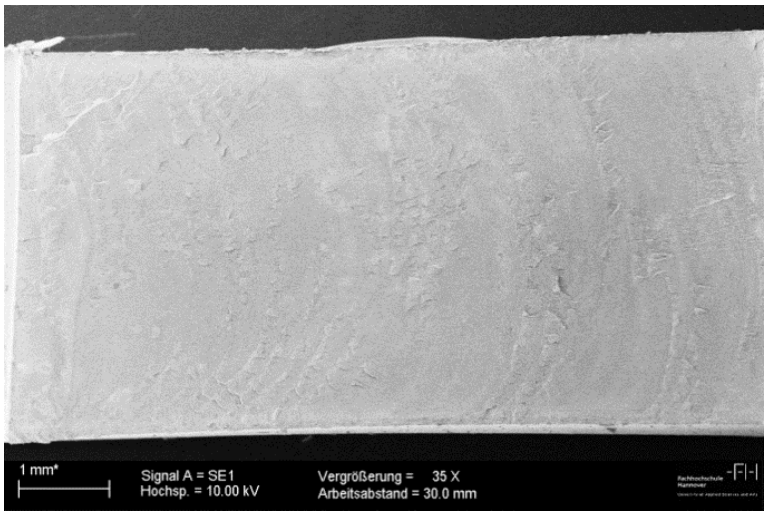


Abbildung 3–38: REM: Bruchfläche PS/PLA-Blend (5 %, 1fach extrudiert, 35fach)

Dabei sind auch hier die feinen Strukturen, die auf den jeweiligen Bruchflächen deutlich zu sehen sind, ausschließlich auf den Bruch mittels Pendelschlagwerk zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.3.6).

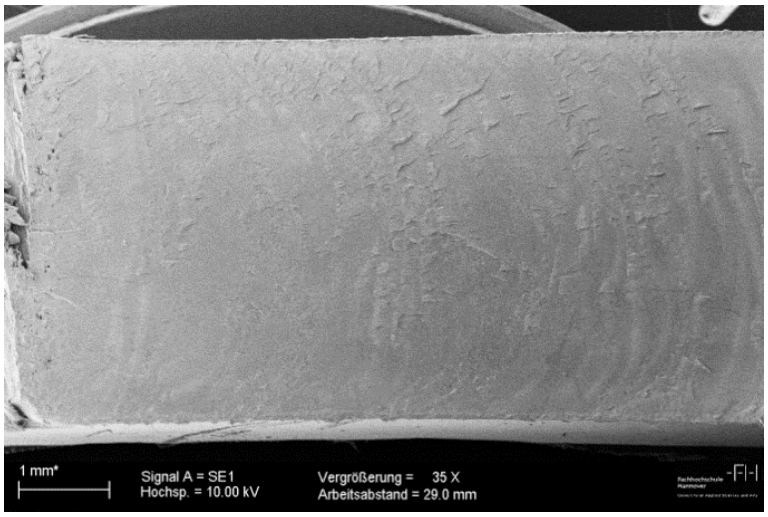


Abbildung 3–39: REM: Bruchfläche PS/PLA-Blend (5 %, 1fach extrudiert, 35fach)

Bei der anschließenden Auswertung der mechanischen Eigenschaften waren deutliche Unterschiede bei der Betrachtung der reinen Werkstoffe zu erkennen. Dabei zeigen die Zugprüfungsergebnisse allerdings, dass die beiden Blendkomponenten grundsätzlich ähnliche Zugeigenschaften aufweisen (siehe auch im Anhang Tabelle A-13). Dabei liegen alle PLA-Kennwerte über denen des reinen PS. Die verschiedenen Blends hingegen zeigen mit steigendem PLA-Gehalt bei den Kennwerten in den meisten PLA-Konzentrationen im PS eine Abnahme der Werte.

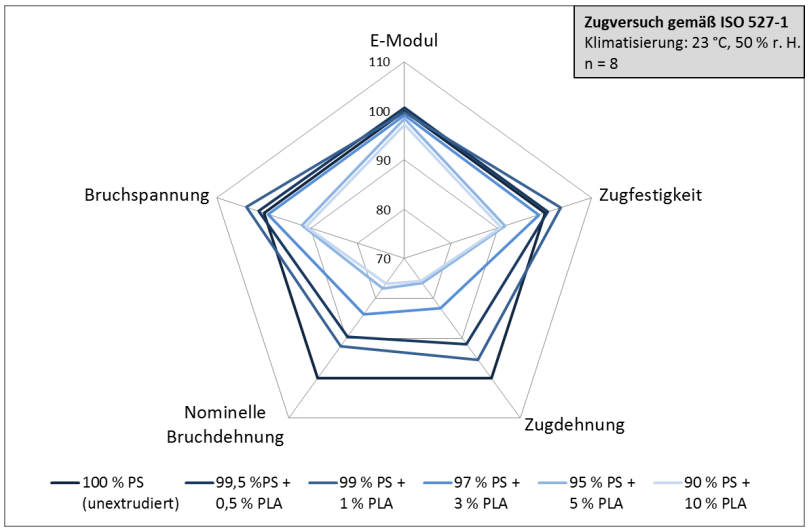


Abbildung 3–40: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PS sowie mit PLA kontaminiertem PS (1fach extrudiert)

So zeigen Zugfestigkeit und Bruchspannung bis zu einem PLA-Gehalt von 1 % eine leichte Zunahme dieser ausgewählten Kennwerte, um mit steigender Konzentration deutlich zu sinken. Dieser Effekt ist dabei sowohl bei den 1fach (Abbildung 3–40) als auch 3fach (Abbildung 3–41) extrudierten Blends festzustellen.

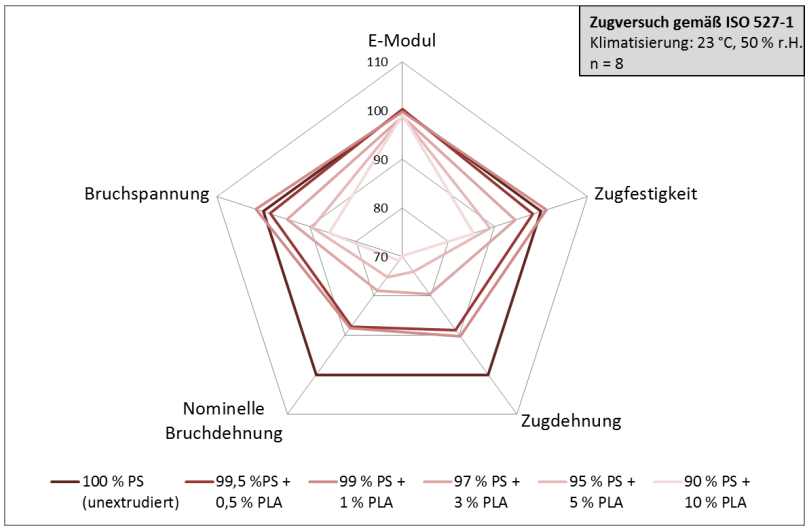


Abbildung 3–41: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PS sowie mit PLA kontaminiertem PS (3fach extrudiert)

Bei allen weiteren Kennwerten kann – abgesehen von den 0,5 und 1 %igen Konzentrationen - von der Abnahme der Werte auf den PLA-Gehalt im PS geschlossen werden. Auch dieses Verhalten, dass ausschließlich durch das im Blend enthaltene PLA hervorgerufen wird, kann auf den molekularen Abbau dieses Werkstoffes hinweisen. So zeigt sich bereits bei den Pre-Consumer Recycling-Untersuchungen (vgl. Kapitel 3.1.1.2), dass eine thermische Belastung zu einer Abnahme der meisten Zugprüfungskennwerte führt. Allerdings ist hier – verglichen mit diesen Ergebnissen – durch die Vermischung mit PS und den daran ausgerichteten Verarbeitungsparametern die thermische Belastung noch stärker: So wird im Pre-Consumer Recycling die Extrusionstemperatur auf das PLA abgestimmt (180 °C), während hier bei Temperaturen von 200 °C – angelehnt am PS – extrudiert wurde. Diese Steigerung kann ausreichend für ein erhöhtes Abbauverhalten des PLA sein. Allerdings kann dieses gleichförmige Verhalten nur bei einer guten Anbindung der beiden Materialien erfolgen.

Neben der Prüfung von Zugeigenschaften erfolgte auch für die Blends aus PS und PLA die Prüfung der Kerbschlagzähigkeit und Warmformbeständigkeit. Bei diesen beiden (thermo-)mechanischen Kennwerten zeigen sich die Referenzmaterialien sehr unterschiedlich: Während die Kerbschlagzähigkeit des PS bei 0,99 $\frac{KJ}{m^2}$ liegt, liegt die des reinen PLA deutlich darüber (1,7 $\frac{KJ}{m^2}$, Abbildung 3–42). Auch wenn die Streuung bei dieser Prüfung vergleichsweise hoch ist, können bei der Bewertung der unterschiedlichen Blends Eigenschaftsveränderungen festgestellt werden.

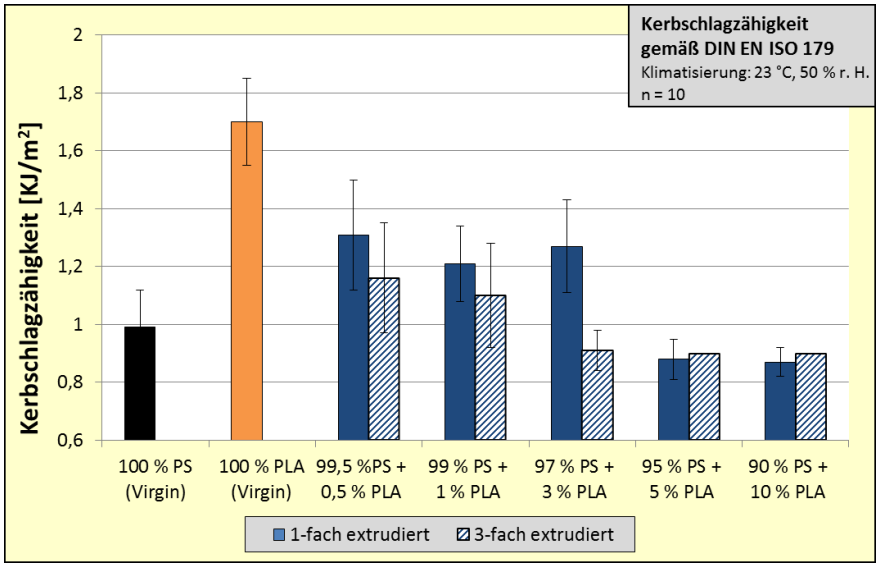


Abbildung 3–42: Kerbschlagzähigkeit von reinem PLA und PS sowie deren Blends

Ähnlich der Kennwerte der Zugprüfung Zugfestigkeit und Bruchspannung zeigen die Blends mit einem geringen PLA-Gehalt (bis zu 1 %) einen Anstieg diese Kennwertes gegenüber dem reinen PS, während eine Zugabe von 5 und 10 % PLA zu einer deutlichen Abnahme führt. Dies gilt auch für die Untersuchung der 3fach extrudierten Blends. Dieses Verhalten lässt den Schluss zu, dass es erst bei einem höheren Anteil der Blendkomponente PLA eine anbindungsrelevante Menge erreicht ist, die zu neuen Werkstoffeigenschaften führen kann. Dass zudem dieser Effekt bei den 3fach extrudierten Blends bereits bei 3 % PLA-Anteil auftritt, lässt zum einen auf die bessere Durchmischung und zum anderen auf die thermische Beanspruchung der Blendkomponente schließen.

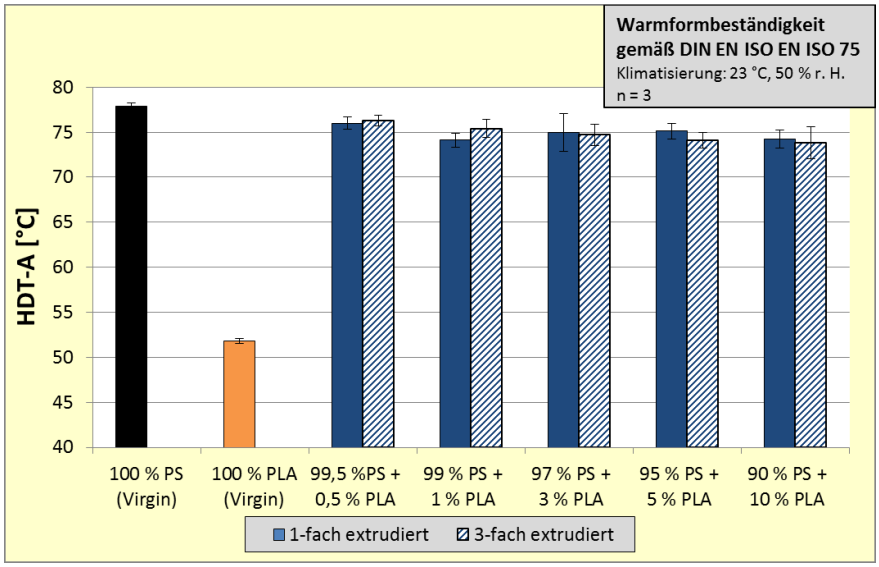


Abbildung 3–43: Warmformbeständigkeit von reinem PLA und PS sowie deren Blends

Für die Untersuchung der Warmformbeständigkeit dieser Parameter wurde ebenfalls das Verfahren nach HDT-A angewendet. Auch anhand dieser Untersuchung konnte ein deutlicher Unterschied der beiden Rohmaterialien festgestellt werden. So zeigt Abbildung 3–43, dass die Warmformbeständigkeitstemperatur des PS bei 77,9 °C liegt, während die des PLA nur 51,8 °C beträgt. Dieser Unterschied ist auch mit steigendem PLA-Gehalt in den hergestellten Blends zu erkennen: So nimmt mit steigender PLA-Konzentration die Warmformbeständigkeitstemperatur der Blends ab. Dabei liegt der Wert bei den geringfügig kontaminierten Blends (0,5 und 1 % PLA) bereits bei 76–75 °C und sinkt konstant bis auf 73,8 °C mit einem Gehalt von 10 % PLA im Blend. Eine 3fache Extrusion und damit die vermehrte thermische Belastung nimmt dabei keinen signifikanten Einfluss auf diesen Kennwert.

Zusätzlich erfolgte ebenfalls eine thermo-analytische Untersuchung. Auch hier müssen für die Auswertung die Kurven der Rohmaterialien betrachtet werden.

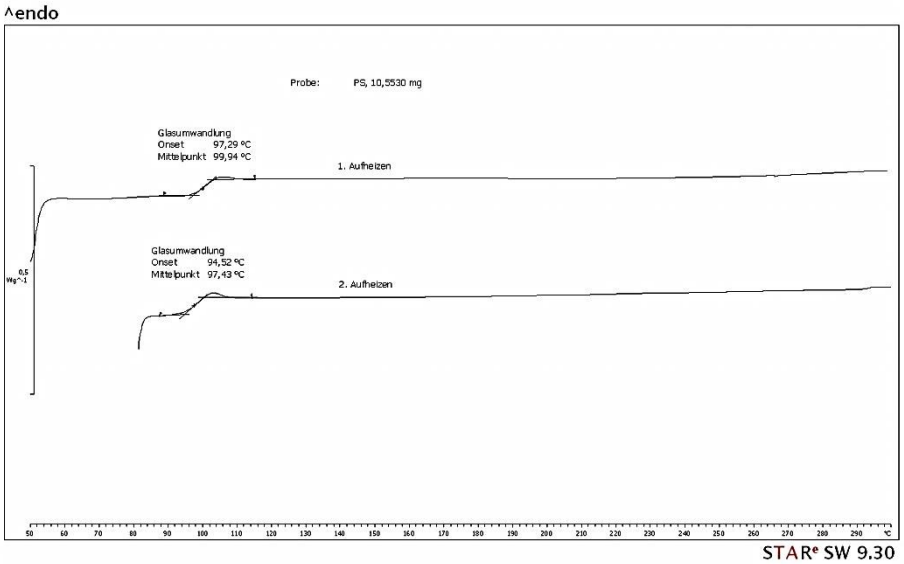


Abbildung 3–44: DSC-Kurven des reinen PS

Abbildung 3–44 zeigt die DSC-Kurve des reinen PS, Abbildung 3–45 nochmals die der weiteren Komponente PLA. Während allerdings das PLA neben dem Glasübergangspunkt einen eindeutigen Schmelzbereich bei ca. 155 °C zeigt, hat PS als amorpher Werkstoff keinen klar definierten Schmelzpeak, da das Schmelzen des Werkstoffes direkt nach dem Glasübergangspunkt beginnt (vgl. auch Kapitel 2.3.5.2). Daher lässt sich dieser Werkstoff ausschließlich anhand der Glasübergangstemperatur (ca. 100 °C) erkennen.

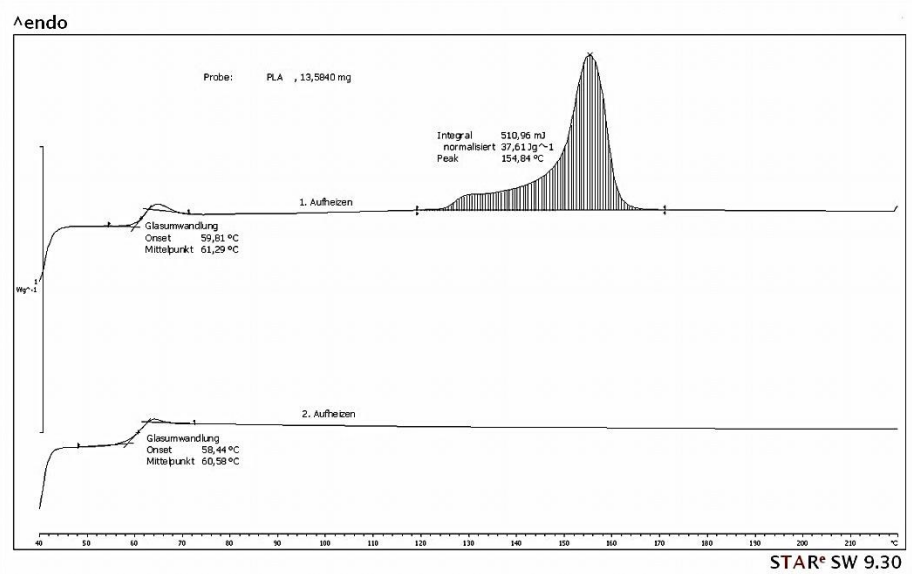


Abbildung 3–45: DSC-Kurven des reinen PLA

Die DSC-Untersuchung der aus diesen Rohmaterialien hergestellten Blends ergibt allerdings einen unerwarteten Verlauf (Abbildung 3–46). So zeigt die hier beispielhaft ausgewählte Messkurve des Blends mit 5 % PLA zwei eindeutige Glasüberganspunkte, die mit ihren mittleren Temperaturen eindeutig den beiden Materialien (PLA: ca. 60 °C, PS: ca. 100 °C) zugeordnet werden können. Allerdings zeigt der weitere Verlauf der Kurve ein hauptsächlich amorphes Verhalten durch eine stetige Zunahme der Endothermie (Abweichung der Kurve von der Basislinie) um bei 290 °C einen Schmelzpeak auszubilden. Der Schmelzpunkt des eingesetzten PLAs liegt jedoch bei 155 °C, so dass dieser Schmelz-bereich nicht diesem Material zugeordnet werden kann. Zudem zeigt die Messkurve keine relevante Schmelzenthalpie bei einem Bereich, der dem PLA zugeordnet werden könnte.

Dieses Verhalten ist in der 1. Aufheizung sowohl bei dem 1fach (schwarze Kurve) als auch den 3fach extrudierten Blend (rote Kurve) festzustellen. Die 2. Aufheizkurve hingegen zeigt nur noch den Glasumwandlungspunkt des PS und das konsequente Aufschmelzen des Materials; Glasübergangspunkt des PLA sowie der ausgeprägte Schmelzbereich bei 290 °C hingegen sind nicht mehr festzustellen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass für dieses sehr hohen Schmelzpunkt das PLA verantwortlich gemacht werden kann, da der gewählte Typ als reines Material bei einer 2. Aufheizung keinen Schmelzpunkt in dem für ihn typischen Bereich zeigt. Dieses Verhalten lässt ebenfalls auf eine relativ gute Anbindung der beiden Werkstoffe schließen, die zu neuen Werkstoffeigenschaften bzw. einem neuen Werkstoff führen. Dies ist zwar bei einer Bemessung am reinen PS-Rezyklat als negativ zu bewerten, jedoch eröffnen diese Ergebnisse neue Materialsubstitutionen (siehe hierzu auch Kapitel 3.2.2).

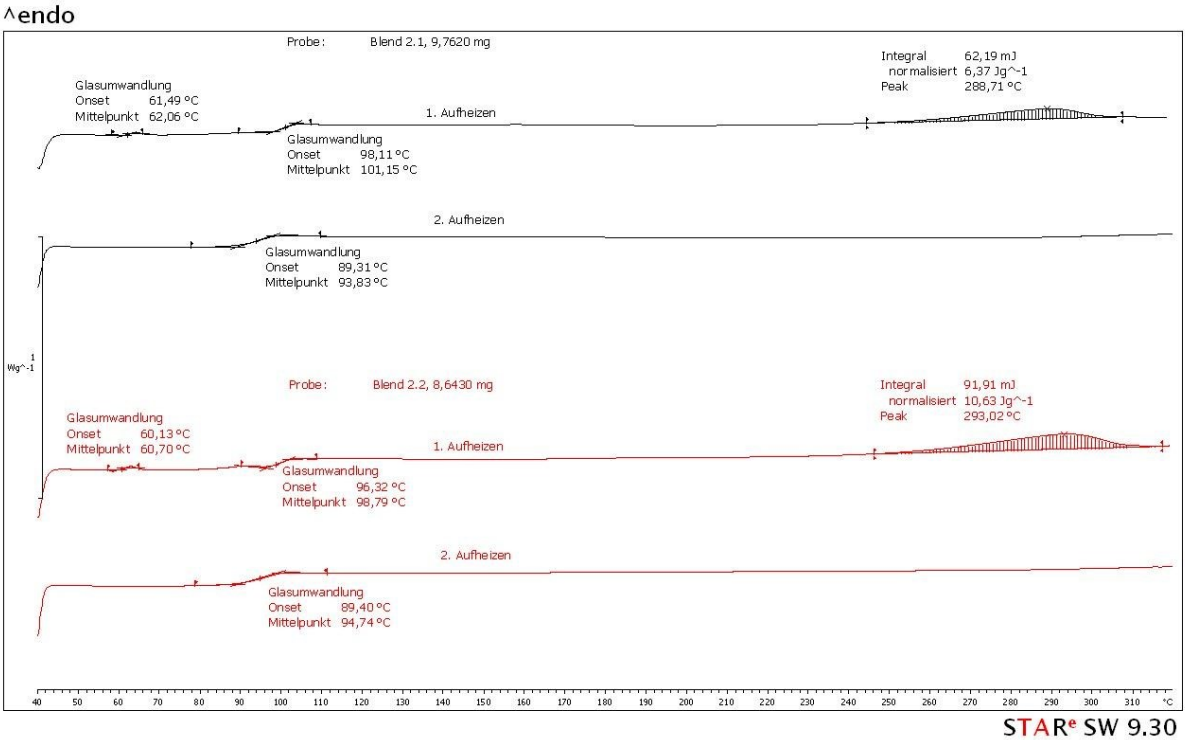


Abbildung 3–46: DSC-Kurven des Blendes aus PS und PLA (PLA-Gehalt 5 %); 1fach (schwarze Kurven) und 3fach extrudiert (rote Kurven)

Zusammengefasst heißt das für eine Veränderung der Eigenschaften des PS bei einer Zugabe von PLA:

- kein Einfluss bei der Verarbeitung der kontaminierten Granulate feststellbar (auch Scherviskosität)
- deutlich Veränderungen in der Viskosität (MFI) über den Wert des reinen PLA hinaus
- keine optische Veränderung der Zugstäbe
- eindeutige Beeinflussung der (thermo-) mechanischen Eigenschaften, teilweise konträr zum Verhalten des reinen PLAs
- deutlich veränderte thermische Eigenschaften konträr zu den Reinmaterialien

3.2.1.3 Eigenschaftsveränderung von PE-LD durch die Kontamination mit PBAT

Bei der Vermischung des PE-LD (DOW 780E) mit dem PBAT (Ecoflex C1200) konnten bei der Verarbeitung keine Besonderheiten oder Schwierigkeiten festgestellt werden. Dies kann auch bei der Auswertung der Fließkurven der vorsätzlich hergestellten Blends aus diesen beiden Folienwerkstoffen festgestellt werden. Auch hier wurde darauf geachtet – um eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Blends zu gewährleisten – alle Proben unter gleichen Prüfbedingungen zu untersuchen. Dabei erfolgte hier im Gegensatz zu den bereits behandelten Kontaminationen (PET/PLA bzw. PS/PLA)

allerdings keine thermische Überbeanspruchung der Biopolymerkomponente, da mit einer Temperatur von 190 °C geprüft wurde, was in etwa der Verarbeitungstemperatur de PBAT entspricht.

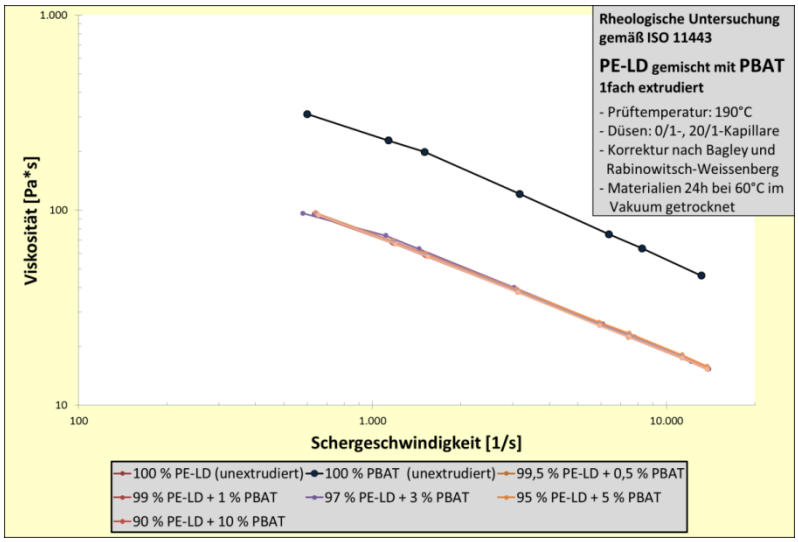


Abbildung 3–47: Fließkurvenvergleich von reinem PBAT und PE-LD und den Blends dieser beiden Materialien (1fach extrudiert)

Ähnlich der anderen Werkstoffkombinationen konnte auch hier festgestellt werden, dass sich die Werte der reinen Blendkomponenten stark in ihrer Viskosität bei unterschiedlichen Scherraten unterscheiden. Dabei ist die Viskosität des PE-LD bei 190 °C deutlich niedriger als die des reinen PBAT.

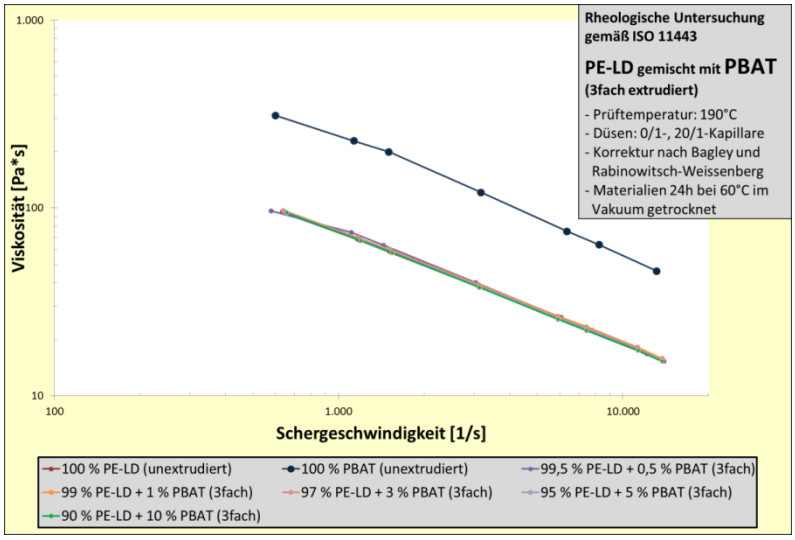


Abbildung 3–48: Fließkurvenvergleich von reinem PBAT und PE-LD und den Blends dieser beiden Materialien (3fach extrudiert)

Jedoch haben die unterschiedlichen PBAT-Gehalte der Blends keinen signifikanten Einfluss auf die Fließeigenschaften: So liegen die Fließkurven der verschiedenen Blends fast exakt auf der des reinen

PE-LD, was sowohl bei den 1fach (Abbildung 3–47) als auch den 3fach extrudierten Blends (Abbildung 3–48) festgestellt werden konnte.

Auch bei der Betrachtung der MFR-Werte unterscheiden sich PE-LD und PBAT eindeutig (Abbildung 3–49). Hierbei zeigt das PBAT mit 3,67 $\frac{g}{10\,min}$ einen deutlich niedrigeren Wert als das PE-LD (18,09 $\frac{g}{10\,min}$).

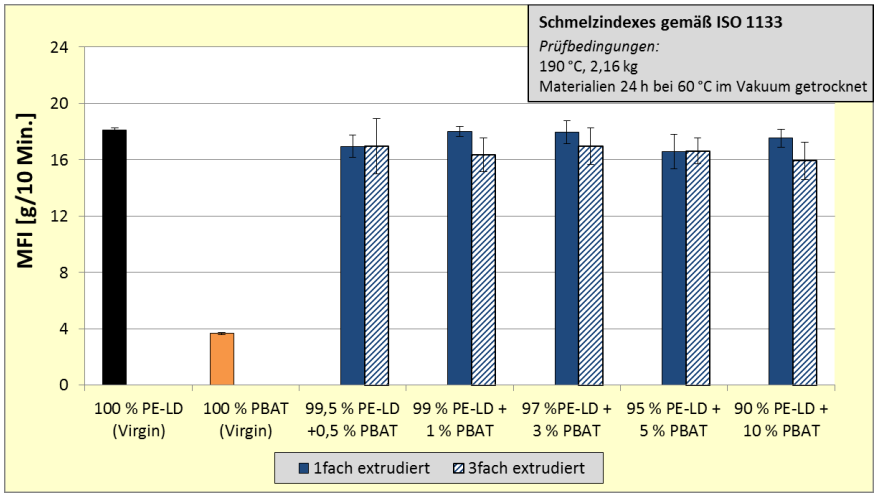


Abbildung 3–49: Vergleich des MFR-Wertes von reinem PBAT und PE-LD sowie mit PBAT kontaminiertem PE-LD (1fach und 3fach extrudiert)

Mit der Beigabe von PBAT sinkt, verglichen mit dem Wert des reinen PE-LD, der MFR-Wert leicht. Dabei schwanken die Werte allerdings. Bei einer mehrfachen Extrusion nehmen diese Schwankungen deutlich ab, wobei die Streuung der Werte steigt. Dies lässt auf eine verbesserte Durchmischung der beiden unterschiedlichen Materialien schließen. Generell liegen die Ergebnisse jedoch sehr dicht bei denen des reinen PE-LD.

An diesen Materialien konnten zudem bei der Betrachtung der Zugstäbe keine Auffälligkeiten festgestellt werden, da auch bei PBAT-Zusatz die Proben dem reinen PE-LD-Zugstab gleichen. Dies konnte auch bei einer nur geringen Vergrößerung mittels REM bestätigt werden: So zeigt zwar die Aufnahme bei einer 35fachen Vergrößerung sowohl bei den 1fach als auch bei den 3fach extrudierten Blends keine besonderen Auffälligkeiten (Abbildung 3–50).

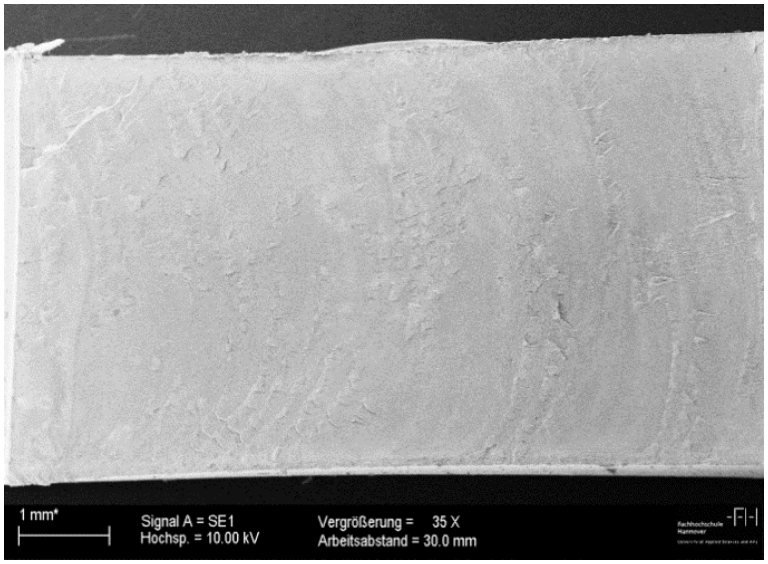


Abbildung 3–50: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines PE-LD/PBAT-Blends (5 %, 1fach extrudiert, 35fach)

Bei näherer Betrachtung (1.000fache Vergrößerung, Abbildung 3–51) jedoch fallen kleine ovale Partikel auf, die über die gesamte Fläche gleichmäßig verteilt sind.

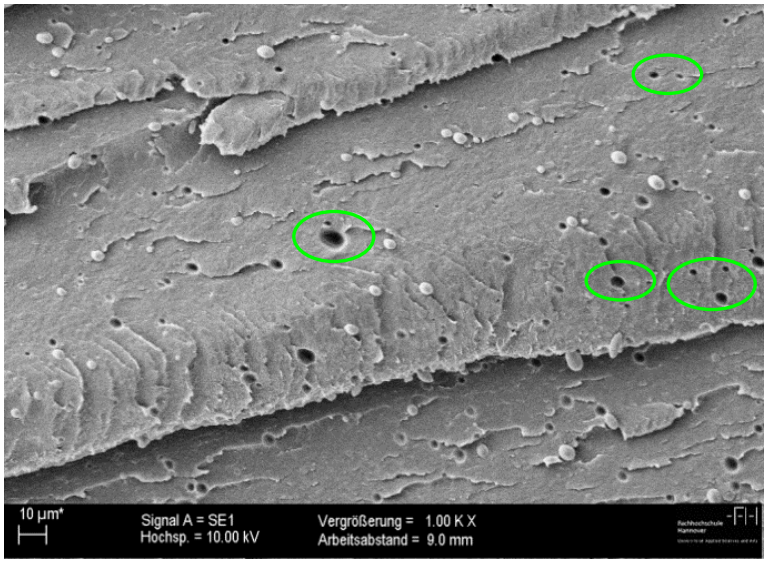


Abbildung 3–51: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines PE-LD/PBAT-Blends (5 %, 1fach extrudiert, 1.000fach)

Die Untersuchung der reinen Materialien zeigte, dass diese Partikel auch bei hohen Vergrößerungen in der PE-LD Oberfläche nicht zu finden sind (Abbildung 3–52). Auch bei der Untersuchung der Bruchfläche des reinen PBAT konnten nicht auf Anhieb diese Kleinstteilchen gefunden werden.

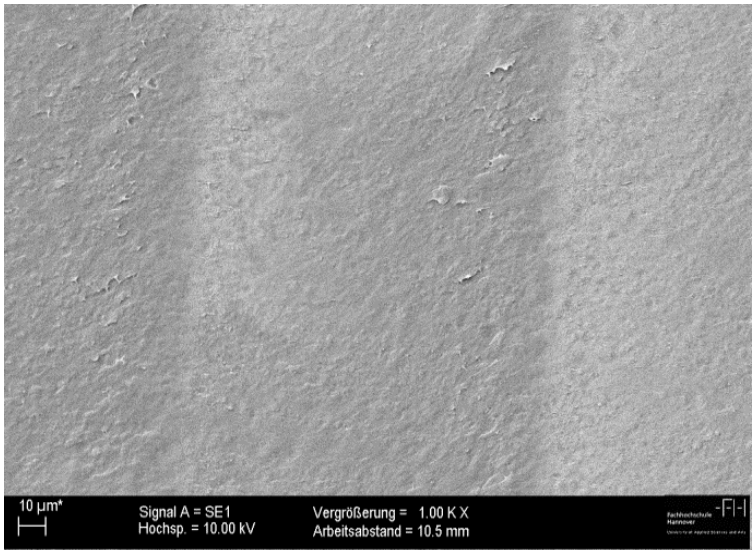


Abbildung 3–52: REM-Aufnahme der Bruchfläche des reinen PE (1.000fach)

Erst eine 2.000fache Vergrößerung machte diese Partikel sichtbar (vgl. bspw. die rot eingekreisten Bereiche in Abbildung 3–53). Allerdings fällt bei näherer Betrachtung der Teilchen auf, dass sie kleiner und ungleichmäßiger groß sind, als die der im Blend gefundenen Partikel.

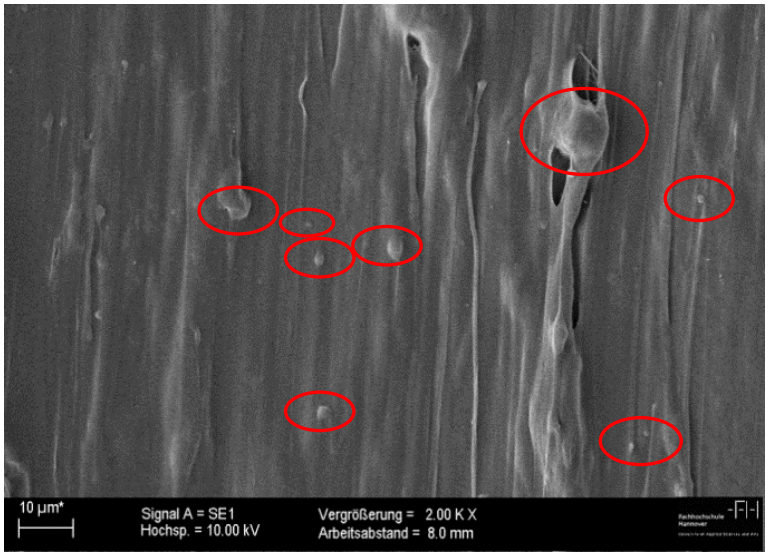


Abbildung 3–53: REM-Aufnahme der Bruchfläche des reinen PBAT (2.000fach)

Jedoch kann anhand der in Abbildung 3–51 sichtbaren Vertiefungen (siehe bsph. die grünen Umrandungen) davon ausgegangen werden, dass auch hier die Größe dieser Teilchen unterschiedlich ausfällt, auch wenn die noch sichtbaren recht gleichmäßig erscheinen. Somit konnte anhand dieser Untersuchung festgestellt werden, dass es durch eine Vermischung des PE-LD mit PBAT doch zu einer elementaren Beeinflussung der entstehenden Blends kommt.

Um jedoch auch einschätzen zu können, um was für eine Art Partikel es sich bei den gefundenen handelt, erfolgte eine Analyse derer mittels EDX. Abbildung 3–54 zeigt das EDX-Spektrum des Blends, in dem einer dieser Partikel bei 5.000facher Vergrößerung fokussiert wurde. Die Graphik zeigt unterschiedlich hohe Peaks von denen jedoch nur die der Elemente von Kohlenstoff und Sauerstoff gekennzeichnet sind. Bei den nicht zugeordneten Elementen handelt es sich um Gold und Palladium, die aufgrund der Probenvorbehandlung (Besputterung, vgl. Kapitel 2.3.6) im Material enthalten sind und daher nicht extra ausgewiesen sind. Bei den ausgewiesenen Elementen jedoch kann davon ausgegangen werden, dass sie – aufgrund der Fokussierung auf das Partikel – durch ein Additiv oder bestimmten Bestandteil des Terpolyesters PBAT hervorgerufen wurden. Aufgrund der Form der gefundenen Teilchen und den Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich in diesem Fall um einen Bestandteil des Terpolyesters handelt.

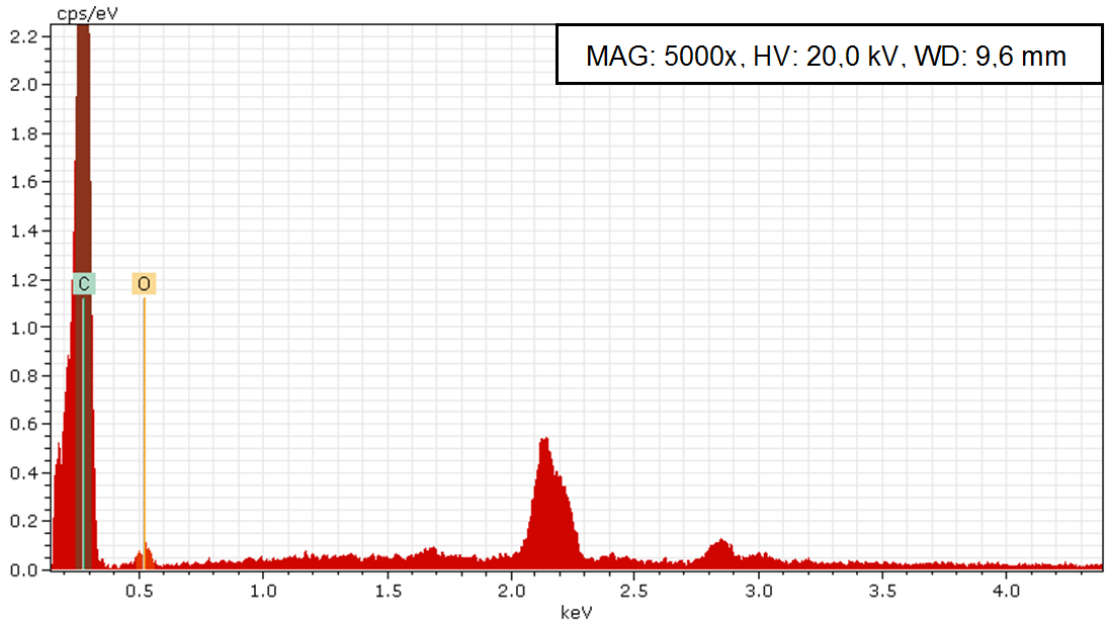


Abbildung 3–54: EDX-Aufnahme: Bruchfläche PE-LD/PBAT-Blends (Fokus: runder Partikel)

Bei der Auswertung der mechanischen Eigenschaften werden – wie auch bei den schon ausgewerteten Blends – die hier ermittelten Werte des nicht kontaminierten PE-LD als Referenzwert mit 100 % bestimmt. Neben dem Verzicht auf eine Darstellung der Materialwerte des reinen PBAT in der folgenden Graphik, muss allerdings auch auf die errechneten und absoluten Werte dieses Werkstoffes in der Tabelle A-16 und Tabelle A-17 im Anhang verzichtet werden: Die Kennwerte des reinen PBAT waren nicht mittels Zugprüfung ermittelbar, da kein Bruch bis zum Erreichen des Traversenendes zu erzielen war und somit die Prüfung abgebrochen werden musste. Die Auswertung der übrigen Ergebnisse zeigt jedoch, dass der Werkstoff in geringem Maße weniger spröde und somit flexibler wird.

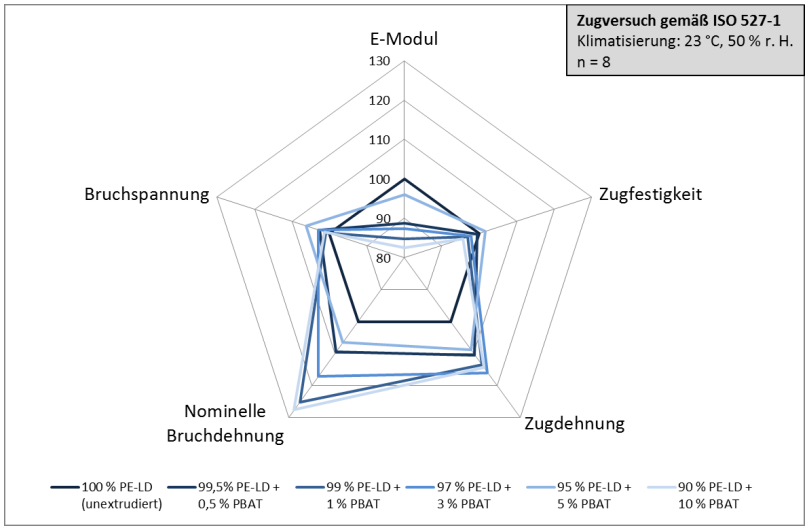


Abbildung 3–55: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie mit PBAT kontaminiertem PE-LD (1fach extrudiert)

Darauf lässt unter anderem das E-Modul schließen, welches sich beim PE-LD/PBAT-Blend deutlich verringert. Zudem steigt neben der Zugdehnung auch die nominelle Bruchdehnung signifikant an. Dagegen erfolgt nur ein leichter Anstieg der Bruchspannung, während die Zugfestigkeit sogar leicht sinkt. Diese Effekte sind sowohl bei den 1fach (Abbildung 3–55) als auch den 3fach extrudierten Blends (Abbildung 3–56) zu beobachten.

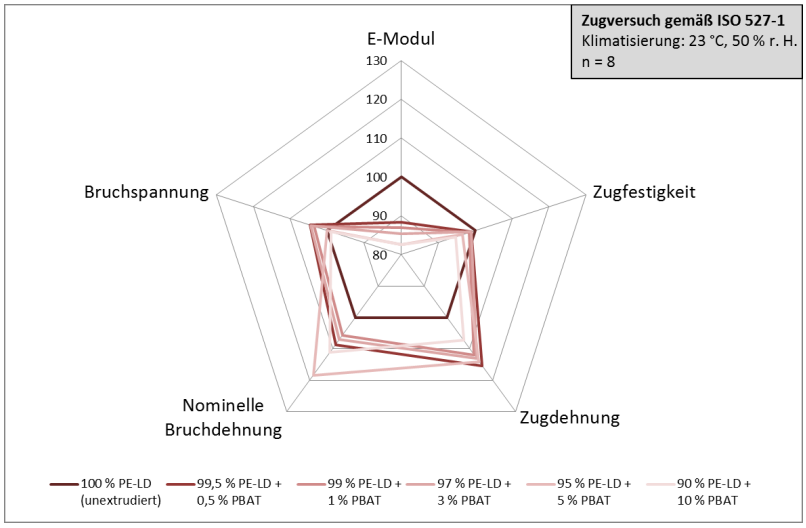


Abbildung 3–56: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie mit PBAT kontaminiertem PE-LD (3fach extrudiert)

Jedoch kann bei allen Kennwerten nicht vom PBAT-Gehalt auf die Eigenschaftsveränderung geschlossen werden: So schwanken die Eigenschaftsveränderungen über die Zunahme des PBAT. Dieser Effekt wird nach einer Mehrfachextrusion abgeschwächt, so dass dieses Verhalten auf die Vermischung der beiden Blendkomponenten zurückgeführt werden kann.

Neben der Prüfung von Zugeigenschaften erfolgte auch die Prüfung der Kerbschlagzähigkeit und Warmformbeständigkeit. Dabei musste festgestellt werden, dass die Untersuchungsergebnisse der Kerbschlagzähigkeit nicht auszuwerten sind, da bei allen Proben – sowohl bei den reinen als auch den geblendeten Materialien – kein Bruch zu erzielen ist. Dieses Ergebnis ist für Folienwerkstoffe nicht ungewöhnlich und durchaus zu erwarten. Somit wird mit diesem Ergebnis nachgewiesen, dass in diesem mechanischen Kennwert keine Beeinflussung durch ein Vermischen mit PBAT erzeugt werden kann. Für die Untersuchung der Warmformbeständigkeit wurde anschließend das Verfahren nach HDT-B angewendet (vgl. Abbildung 3–57). Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die Werte von reinem PE-LD und PBAT (46,2 °C bzw. 46 °C) generell ähneln. Allerdings konnte bei der Bewertung der Blends festgestellt werden, dass die Warmformbeständigkeitstemperatur bei einem PBAT-Gehalt von 3 % in etwa in dem Bereich der Rohmaterialien liegt, während alle weiteren PBAT-Konzentrationen deutlich höhere Werte zeigen. Die Werte der 3fach extrudierten Blends schwanken dabei um die der 1fachen Extrusion. Weiterhin ist bei dieser Untersuchung die teilweise hohe Streuung der Werte zu bemerken, die jedoch knapp in dem durch die Norm vorgegebenen Bereich liegt. Allerdings liegen die meisten Werte dieser Untersuchung im Rahmen der Streuung, da laut Norm erst bei einer Veränderung von mindestens 2 °C von einer tatsächlichen Abweichung gesprochen werden kann.

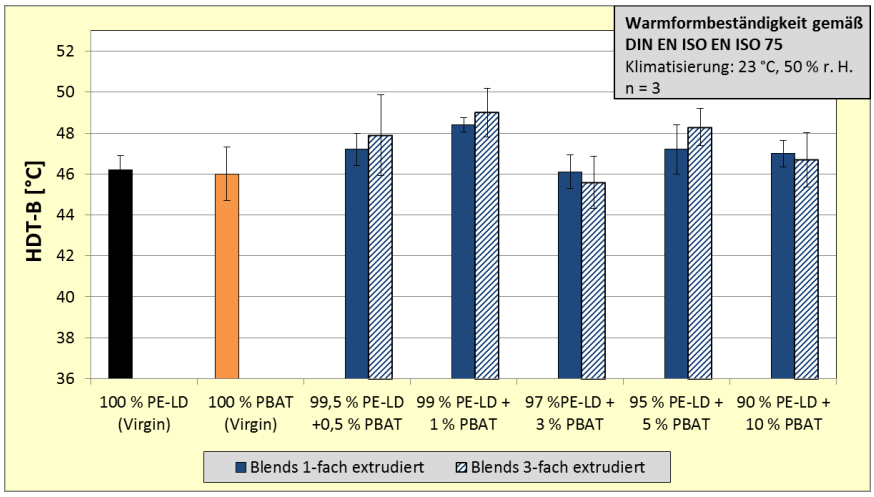


Abbildung 3–57: Vergleich der Warmformbeständigkeit von reinem PBAT und PE-LD sowie mit PBAT kontaminiertem PE-LD (1fach und 3fach extrudiert)

Auch bei dieser Werkstoffkombination wurde eine Untersuchung mittels DSC vorgenommen. Um die Aufheizkurven der 1fach und 3fach extrudierten Blends interpretieren zu können, erfolgt auch hier zunächst eine Analyse der reinen Materialien. Dabei muss aus Auslastungsgründen teilweise auf Kurven des Netzsch-Gerätes und eine einzelne Aufheizung zurückgegriffen werden. Hierbei wurde festgestellt, dass die beiden eingesetzten Rohmaterialien einen nahezu identischen Schmelzbereich bei ca. 120 °C zeigen.

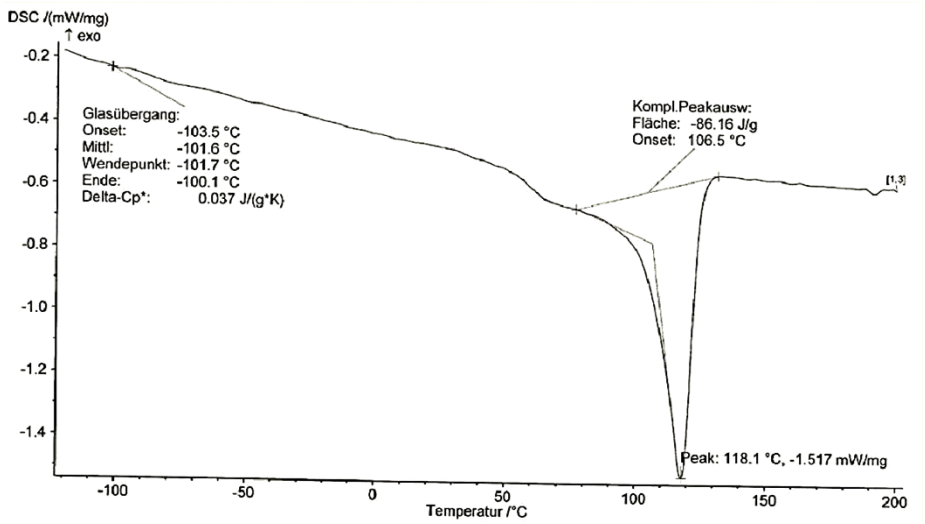


Abbildung 3–58: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PE-LD

Während das PE-LD jedoch nur einen Glasübergangspunkt (-100 °C) hat, zeigt das PBAT (-88, -55, -25 und 71 °C) mehrere. Dabei beginnt bei Letztgenannten bereits ab dem ersten Glasübergangspunkt die endotherme Reaktion, der in einem eindeutigen Schmelzbereich (119 °C) mündet.

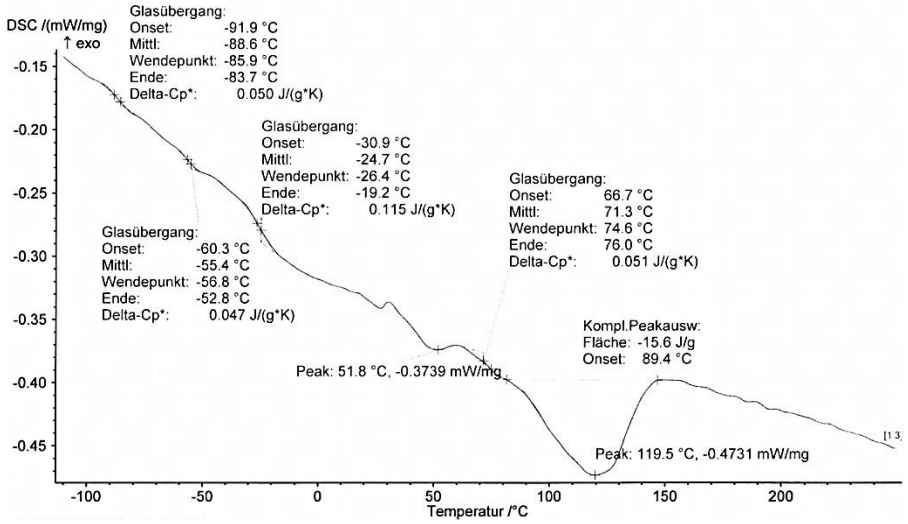


Abbildung 3–59: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PBAT

Die thermo-analytische Untersuchung der Blends ergibt, dass nicht eindeutig beide verwendeten Werkstoffe zu erkennen bleiben (vgl. Abbildung 3–60). Vergleicht man die reinen Messkurven der eingesetzten Werkstoffe mit der hier beispielhaft dargestellten Kurve eines Blends mit 5 % PBAT, lässt sich nur ein Schmelzpunkt identifizieren. Dieser liegt allerdings ein paar Grad (113 °C) vor denen der beiden Rohmaterialien. Zudem fehlen die materialtypischen Glasübergangspunkte: So zeigen sich diese Bereiche bei Temperaturen, die in den Messkurven der reinen Materialien nicht zu finden waren (40 bzw. 60-68 °C). Dies gilt für die 1. Aufheizung der sowohl 1fach (schwarze Kurve) als auch

3fach extrudierten Blends (rote Kurve). Bei der 2. Aufheizkurve dieser beiden Proben hingegen konnten keine Glasübergangsbereiche in dem gewählten Temperaturspektrum festgestellt werden. Zudem verschiebt sich der Mittelpunkt des Schmelzbereiches um ein weiteres Grad (neuer Schmelzpunkt: 112 °C), wobei die endotherme Schmelzreaktion bereits bei 10 °C beginnt.

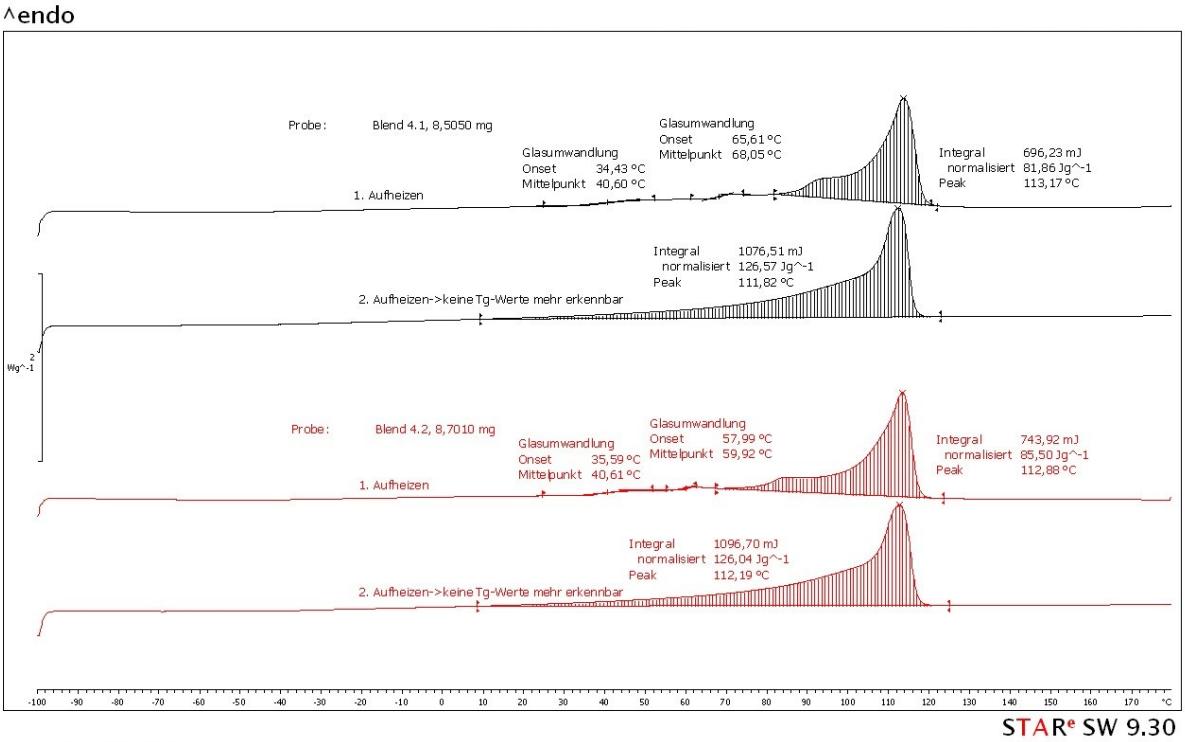


Abbildung 3–60: DSC-Kurven des Blends aus PE-LD und PBAT (PBAT Gehalt 5 %); 1fach extrudiert (schwarze Kurven) und 3fach extrudiert (rote Kurven)

Da jedoch bei den beiden genannten Werkstoffen keine Zugaben erfolgten und durch die REM- und EDX-Untersuchungen keine weiteren Komponenten in dem untersuchten Blend festgestellt werden konnten, lassen diese Ergebnisse der thermo-analytischen Untersuchung zusammen mit den Ergebnissen der rheologischen und mechanischen Untersuchungen darauf schließen, dass hier eine gute Anbindung der beiden Werkstoffe erfolgt ist, die auch zu teilweise neuen Werkstoffeigenschaften bzw. einem neuen Werkstoff führen kann. Die Veränderungen der Kunststoffstruktur (Partikel) sind jedoch für einen Einsatz als Folienwerkstoff noch gesondert zu untersuchen (vgl. auch Kapitel 6).

Zusammengefasst heißt das für eine Veränderung der Eigenschaften des PE-LD bei einer Zugabe von PBAT:

- kein Einfluss bei der Verarbeitung der kontaminierten Granulate feststellbar (auch Scherviskosität)

- kaum Veränderungen in der Viskosität (MFI) in Richtung des reinen PBAT
- keine optische Veränderung der Zugstäbe, allerdings Veränderungen sichtbar bei mikroskopischer Betrachtung (erst bei großer Vergrößerung sichtbar)
- eindeutige Beeinflussung der (thermo-) mechanischen Eigenschaften
- veränderte thermische Eigenschaften mit teilweise neuen Eigenschaften

3.2.1.4 Eigenschaftsveränderung von PE-LD durch die Kontamination mit einem PLA-Blend

Auch bei der Vermischung des PE-LD (DOW 780E) mit dem PLA-Blend (Ecovio A2203) konnten bei der Verarbeitung keine Besonderheiten oder Schwierigkeiten festgestellt werden. Bei der Untersuchung der potentiell neu entstandenen Eigenschaften der absichtlich hergestellten Blends aus diesen beiden Folienwerkstoffen soll zudem ebenfalls mit der Auswertung der Fließkurven begonnen werden. Dabei wurde auch bei diesen Kunststoffen darauf geachtet, alle Proben unter gleichen Prüfbedingungen zu untersuchen, um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Blends zu gewährleisten. Dabei erfolgte hier – ähnlich der Untersuchung der Kontamination des PE-LD mit PBAT – keine thermische Überbeanspruchung der Biopolymerkomponente, da ebenfalls mit einer Temperatur von 190 °C und damit ähnlich der Verarbeitungstemperatur geprüft wurde.

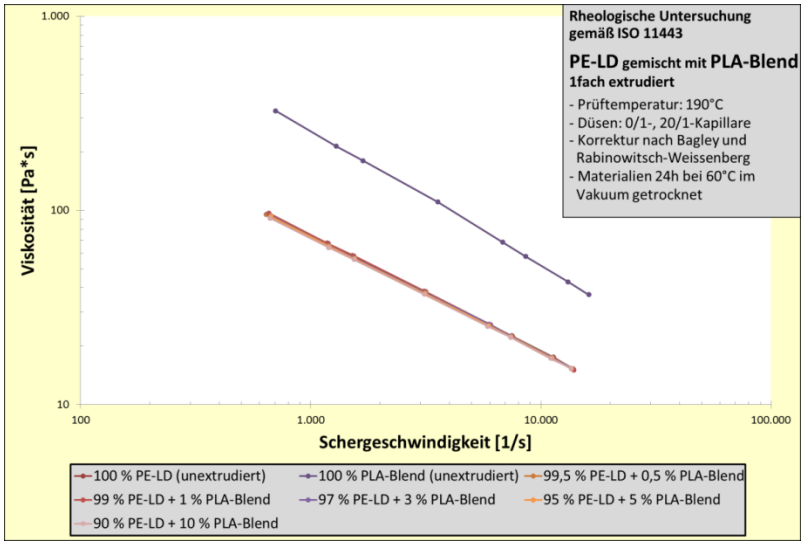


Abbildung 3–61: Fließkurvenvergleich von reinem PLA-Blend und PE-LD und mit PLA-Blend kontaminiertem PE-LD (1fach extrudiert)

Bei der Auswertung konnte festgestellt werden, dass sich auch hier die Werte der reinen Blendkomponenten stark in ihrer Viskosität bei unterschiedlichen Scherraten unterscheiden. Dabei ist die Viskosität des PE-LD bei 190 °C deutlich niedriger als die des reinen PLA-Blends. Betrachtet man die

Werkstoffmischungen aus PE-LD und PLA-Blend, haben jedoch die PLA-Blend-Gehalte der unterschiedlichen Blends ähnlich der Untersuchung mit PBAT keinen signifikanten Einfluss auf die Fließeigenschaften. So liegen die Fließkurven der verschiedenen Blends fast auf der des reinen PE-LD.

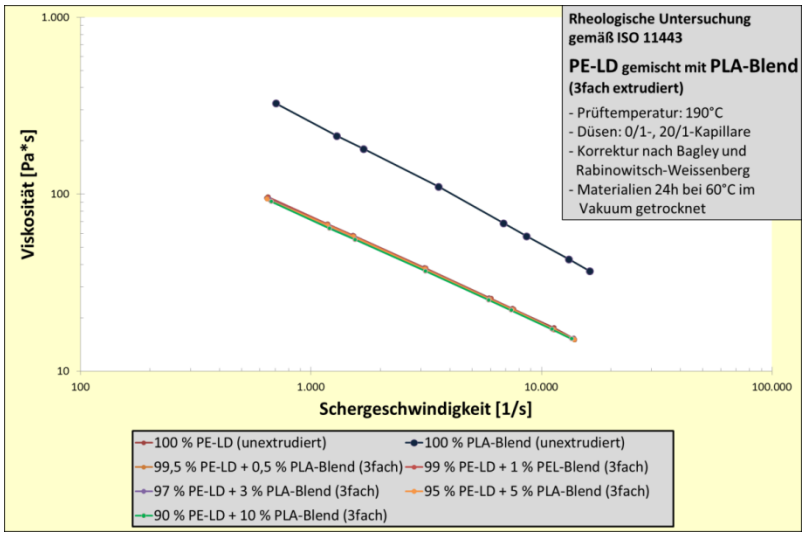


Abbildung 3–62: Fließkurvenvergleich von reinem PLA-Blend und PE-LD und mit PLA-Blend kontaminiertem PE-LD (3fach extrudiert)

Auch bei der Betrachtung der MFR-Werte unterschieden sich PE-LD und das PLA-Blend eindeutig: So zeigt das PLA-Blend mit 3,01 $\frac{g}{10\,min}$ ebenfalls eine deutlich höhere Viskosität als das PE-LD (16,22 $\frac{g}{10\,min}$, Abbildung 3–63). Betrachtet man die MFR-Werte der absichtlich hergestellten Blends, stellt man eine leichte Abnahme dieses Kennwertes und somit eine Zunahme der Viskosität fest.

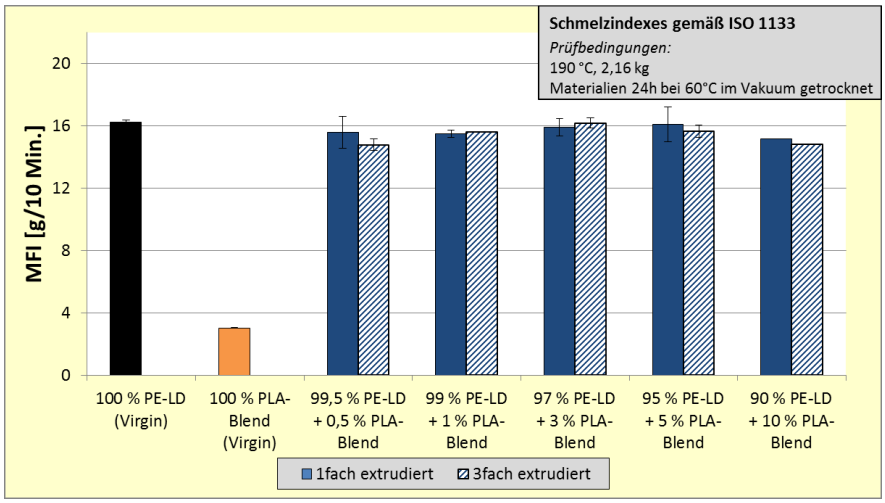


Abbildung 3–63: Vergleich des MFR-Wertes von reinem PLA-Blend und PE-LD sowie mit PLA-Blend kontaminiertem PE-LD (1fach und 3fach extrudiert)

Allerdings schwanken die Werte leicht, so dass sowohl bei einer 3 als auch der 5 %igen PLA-Blend-Konzentration das Niveau des reinen PE-LD erreicht wird, während die Viskosität bei den anderen

Gehalten leicht steigt. Bezieht man bei dieser Aussage jedoch die Streuung der Werte mit ein, relativiert sich diese Aussage. Durch die 3fache Extrusion kann dabei keine nennenswerte Abweichung im Vergleich zur 1fachen festgestellt werden.

Auch bei diesen Materialien konnten anhand der Zugstäbe keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Somit wurde hier ebenfalls ein besonderes Augenmerk auf die Betrachtung der Bruchflächen mittels REM gelegt. Hier konnte bereits bei der Betrachtung der 35fachen Vergrößerung der sowohl 1fach als auch 3fach extrudierten Blends eine starke Entmischung festgestellt werden (vgl. Abbildung 3–64).

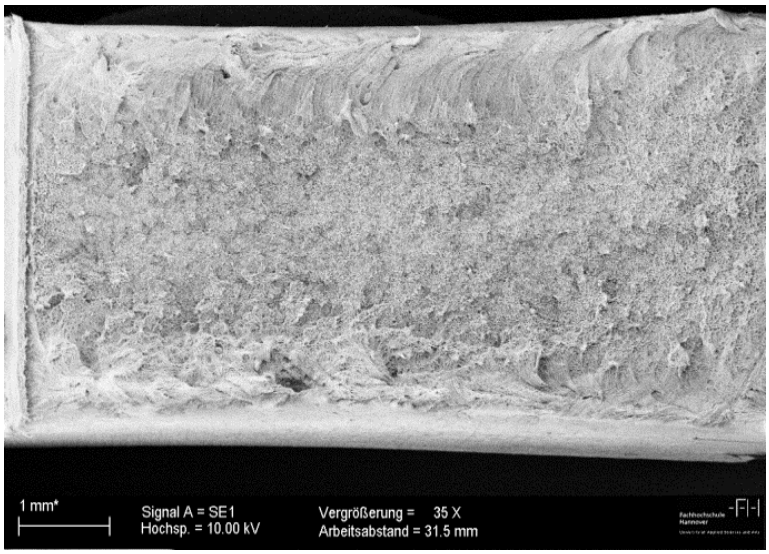


Abbildung 3–64: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Blends aus PE-LD und PLA-Blend (5 %, 1fach extrudiert, 35fache Vergrößerung)

So zeigt die Aufnahme im Kern eine poröse Struktur, während in den Randbereichen ein folientypisches, duktiles Dehnen bis zum endgültigen Riss bei deutlich geringerer Porosität zu erkennen ist. Die höhere Vergrößerung des Kernbereiches zeigt große Partikel, die in einer dehnbaren Matrix eingebettet sind (Abbildung 3–65). Diese Partikel konnten auch in den Randbereichen der Bruchfläche gefunden werden, allerdings in geringerer Anzahl. Dabei bleiben die Partikel bei mehrfacher Extrusion vergleichbar groß. Generell konnte anhand der Bilder allerdings festgestellt werden, dass die gefundenen Teilchen um ein vielfaches kleiner sind, als die, die bei der Mischung mit PBAT festgestellt wurden. Dabei konnte bereits durch die vorangegangenen Untersuchungen sichtbar gemacht werden (vgl. Kapitel 3.2.1.3), dass diese Teilchen nicht aus dem Matrixmaterial (PE-LD) stammen. Bereits die Betrachtung der Bruchfläche des reinen PLA-Blends mittels REM (vgl. Abbildung 1–11 c)) zeigt eine gleichmäßige Verteilung von ovalen Partikeln. Allerdings fällt dabei die deutlich geringere Teilchengröße des reinen Biopolymer im Verglich zur Blendbruchfläche auf.

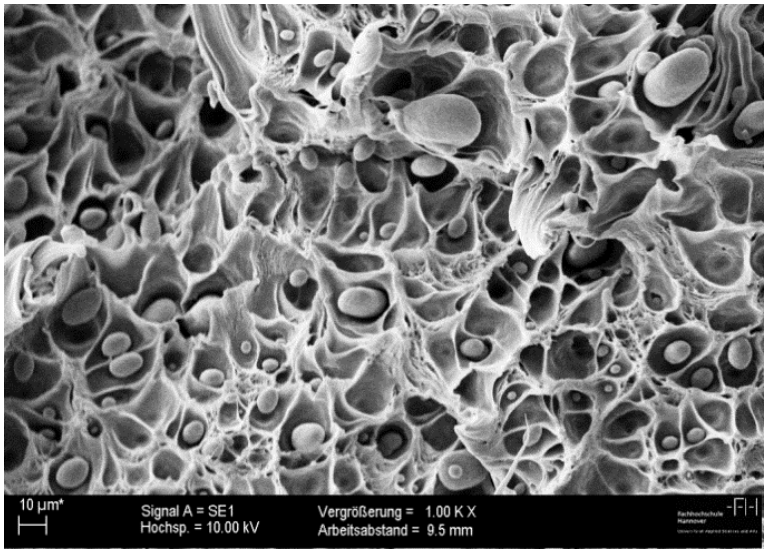


Abbildung 3–65: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Blends aus PE-LD und PLA-Blend (5 %, 1fach extrudiert, 1.000fache Vergrößerung)

Dabei erscheint die Oberfläche der großen Teilchen genau so glatt und homogen, wie die im reinen PLA-Blend. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den im PLA-Blend zu sehenden Partikeln um PLA handelt, das als diskontinuierliche Phase im Blend feinverteilt vorliegt.

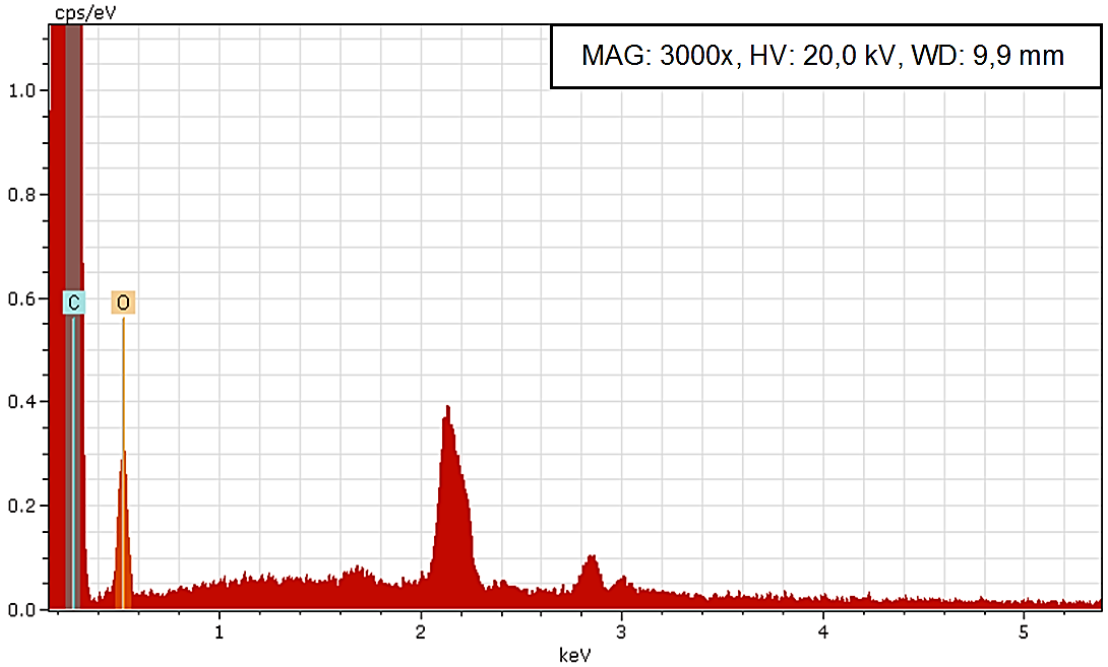


Abbildung 3–66: EDX-Aufnahme der Bruchfläche des Blends aus PE-LD und PLA-Blend (Fokus: runder Partikel)

Dieses Erscheinen mit eben jenem Verhalten lässt auf eine Kunststoffkomponente schließen, die aufschmilzt und während des Abkühlens sich als Phase zusammenfügt. Dabei zeigt das EDX-Spektrum (Fokus auf einen dieser Partikel) ausschließlich Peaks für Kohlenstoff und Sauerstoff (nicht ausgewie-

sene Peaks Gold und Palladium der Besputterung, vgl. Abbildung 3–66). Dies sind die gleichen Elemente, die auch bei PBAT gefunden werden konnten. Da jedoch die Teilchen in diesen Blends wesentlich größer sind, als die, die bei der Kombination mit reinem PBAT festgestellt werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass sich hier der partikelbildende Bestandteil des PBAT mit dem PLA des PLA-Blends vermischt und große Partikel bilden. Somit konnte anhand dieser Untersuchung festgestellt werden, dass es durch eine Vermischung des PE-LD mit diesem PLA-Blend doch zu einer starken Beeinflussung der entstehenden Blends kommt.

Auch bei der Auswertung der mechanischen Eigenschaften konnte ein Einfluss festgestellt werden: So unterscheiden sich bereits die reinen Materialien deutlich voneinander, da alle Werte des reinen PLA-Blend deutlich über denen des reinen PE-LD liegen (vgl. auch Tabelle A-19 und Tabelle A-20 im Anhang). Diese Tendenz kann jedoch nicht anhand der steigenden Werkstoffkonzentrationen festgestellt werden.

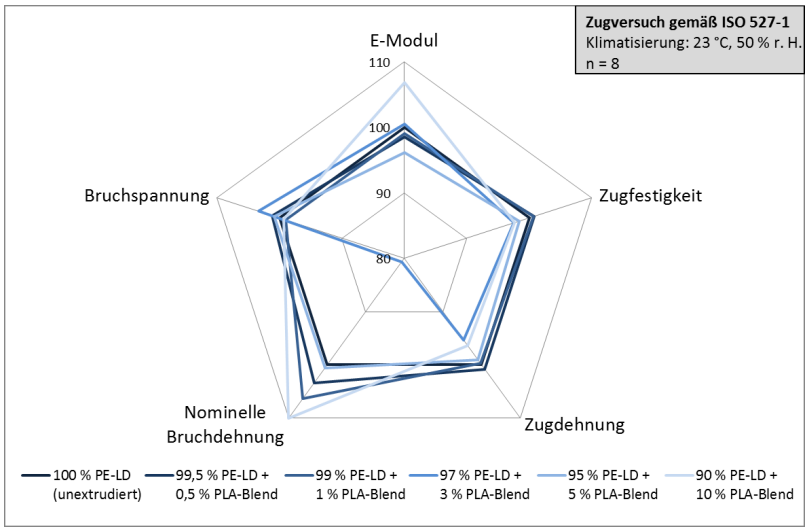


Abbildung 3–67: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie deren Blends (1fach extrudiert)

So schwanken bei den 1fach extrudierten Blends besonders beim E-Modul als auch der nominellen Bruchdehnung die Werte um die des reinen PE-LD, während bei den weiteren Kennwerten die Werte nur gering abweichen (vgl. Abbildung 3–67). Dies kann in noch stärkerer Form bei den 3fach extrudierten Blend festgestellt werden (Abbildung 3–68). Somit kann vermutet werden, dass durch die Mehrfachextrusion hervorgerufene verbesserte Durchmischung die in den REM-Bildern deutlich zu sehende Phasenbildung verstärkt wird und diese einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Damit lässt sich nicht anhand des PLA-Blend-Gehaltes auf die Eigenschaftsveränderung schließen, da die Kunststoffphase im Kern die Zugkennwerte beeinflusst.

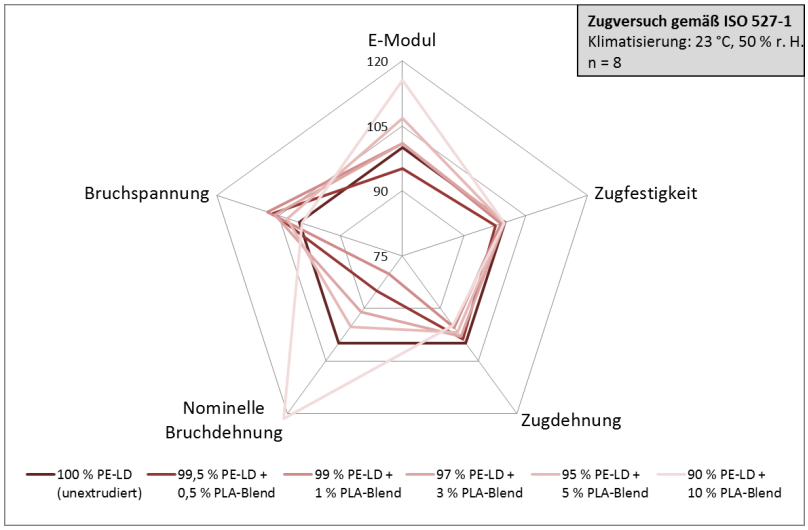


Abbildung 3–68: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie deren Blends (3fach extrudiert)

Neben der Prüfung von Zugeigenschaften erfolgte auch die Prüfung der Kerbschlagzähigkeit und Warmformbeständigkeit. Ähnlich wie auch bei der Auswertung der Blends aus PE-LD und PBAT sind jedoch auch in diesem Fall die Untersuchungsergebnisse der Kerbschlagzähigkeit nicht auszuwerten, da auch bei diesen Materialien kein Bruch der Proben erzielt werden konnte. Somit wird auch mit diesem Ergebnis nachgewiesen, dass in diesem mechanischen Kennwert keine Beeinflussung durch ein Vermischen mit PLA-Blend erzeugt werden kann. Für die Untersuchung der Warmformbeständigkeit wurde für alle Parameter ebenfalls das Verfahren nach HDT-B angewendet (vgl. Abbildung 3–69). Dabei ließ sich – wie auch in Kapitel 2.3.4.3 beschrieben – aufgrund der starken Vorbiegung keine Untersuchung an den reinen PLA-Blend Proben durchführen, so dass kein Vergleich der beiden Grundmaterialien erfolgen kann.

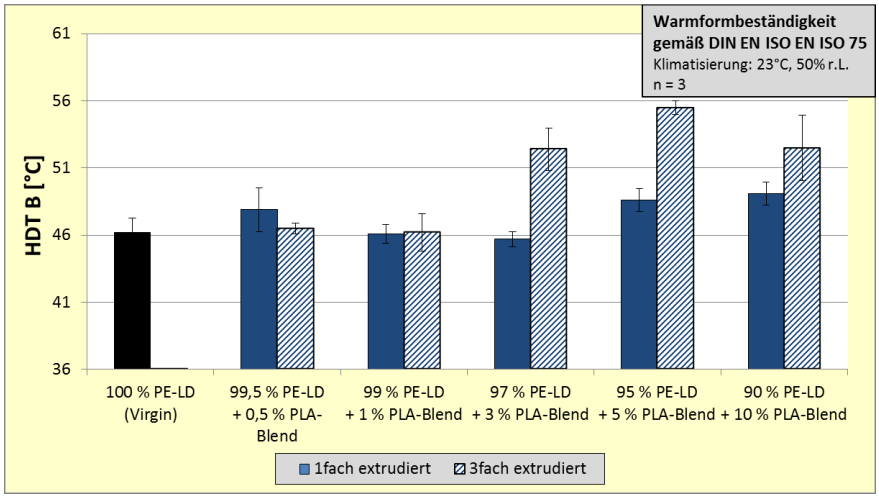


Abbildung 3–69: Vergleich der Warmformbeständigkeit von reinem PE-LD sowie mit PLA-Blend kontaminiertem PE-LD (1fach und 3fach extrudiert)

Vergleicht man jedoch die Warmformbeständigkeitstemperaturen der Blends mit der des reinen PE-LD, kann erst ab einer PLA-Blend-Konzentration von 5 % von einer deutlichen Veränderung der Parameter gesprochen werden. So schwanken die Werte – gerade auch aufgrund der hohen Streuung – bis zu einem Gehalt von 3 % um den Wert der reinen PE-LD-Probe (46,2 °C). Da kein Wert des reinen PLA-Blends vorliegt, kann dieser Anstieg teilweise unter zu Hilfenahme der Warmformbeständigkeitstemperatur des reinen PLA (51,8 °C) diskutiert werden. So kann mit steigendem PLA-Blend-Gehalt ein Anstieg in Richtung der Temperatur des reinen PLA festgestellt werden. Betrachtet man hingegen die Werte der 3fach extrudierten Blends, kann sogar bereits ab einem 3 %igen PLA-Blend-Gehalt von einer Veränderung der Warmformbeständigkeitstemperatur gesprochen werden. Dabei lassen sich auch diese Schwankungen – wie auch schon bei der Auswertung der mechanischen Eigenschaften vermutet – auf die verbesserte Durchmischung zurückführen.

Für die thermo-analytische Untersuchung der Blends erfolgt zunächst wieder die Analyse des reinen PLA-Blends. Dabei musste auch hier aus Auslastungs-Gründen sowohl für das reine Material als auch für das ausgewählte Blend erneut eine Analyse mit dem Netzsch-Gerät erfolgen und auf eine Auswertung der 2. Aufheizung verzichtet werden.

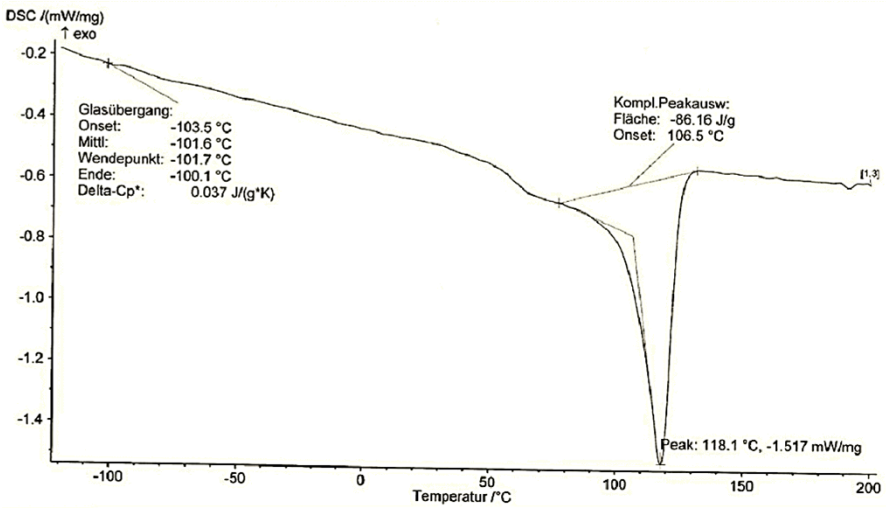


Abbildung 3–70: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PE-LD

Die Kurve der reinen Blendkomponente zeigt verschiedene Glasübergangspunkte (-85 °C, - 25 °C und 65 °C) sowie zwei Schmelzpunkte (ca. 120 °C und 156 °C, vgl. Abbildung 3–71). Da eine Komponente des verwendeten Blends PLA ist, können dessen charakteristische Punkte (Glasübergang bei 65 °C, Schmelzpunkt 156 °C) zugeordnet werden.

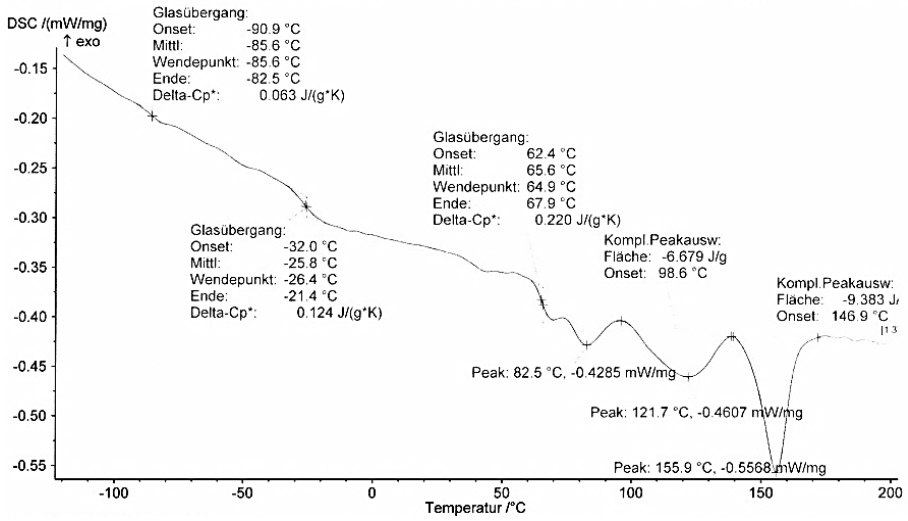


Abbildung 3–71: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PLA-Blend

Vergleicht man zudem die Kurve mit dem zuvor betrachteten PBAT (vgl. hierzu Abbildung 3–71 mit Abbildung 3–59), fallen Gemeinsamkeiten auf: So liegen alle weiteren charakteristischen Punkte des untersuchten Blends parallel zu einigen ermittelten Punkten des reinen PBATs. Dies bestätigt die in Kapitel 2.1.2.5 getroffene Aussage, dass hier ein Blend aus PLA und PBAT vorliegt.

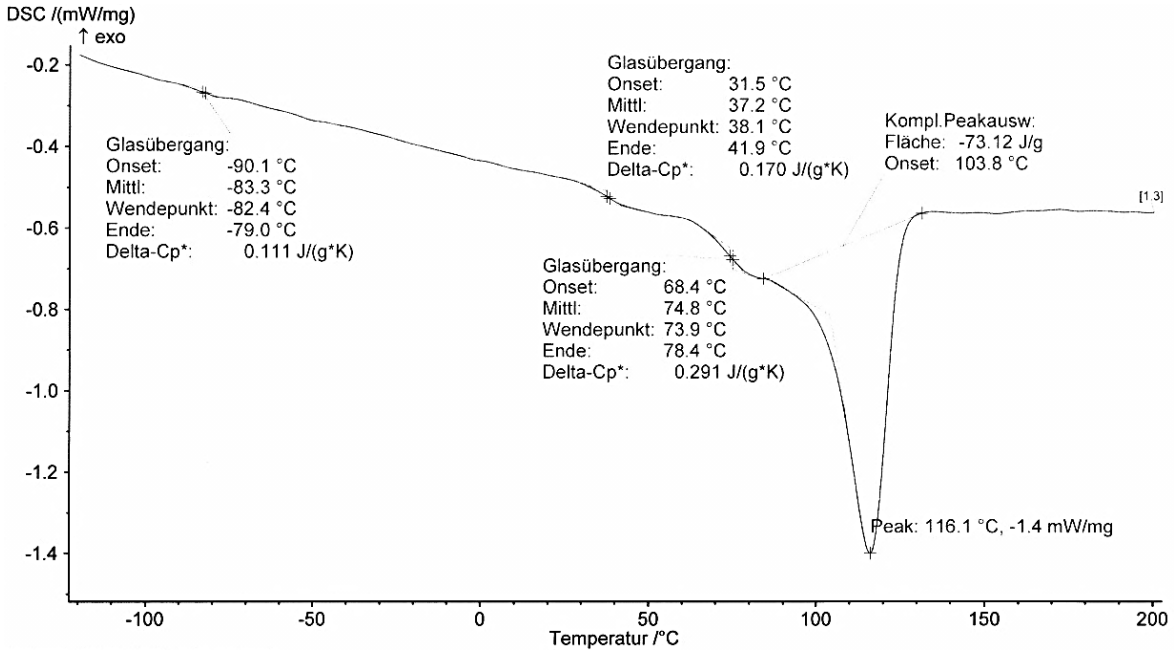


Abbildung 3–72: DSC-Kurven des Blends aus PE-LD und PLA-Blend (PLA-Blend-Gehalt 5 %); 1fach extrudiert

Vergleicht man mit dieser Kenntnis die hier beispielhaft dargestellte Messkurve des Blends aus PE-LD und diesem PLA-Blend, lässt sich neben drei Glasübergangspunkten (ca. -83 °C, 37 °C und 74 °C) jedoch nur ein Schmelzpunkt bei 116 °C erkennen. Während der Schmelzpunkt auf das PE-LD und PBAT im Blend zurückgeführt werden kann (vgl. auch die DSC-Kurve des reinen PE-LD in Ka-

pitel 3.2.1.3), fehlen ähnlich der Blends aus PE-LD und PBAT typische Glasübergangspunkte. Des Weiteren ist kein Schmelzpunkt der PLA-Komponente zu erkennen. Somit lassen sich die beiden verwendeten Werkstoffe nicht eindeutig zuordnen. Dies spricht für eine gute Anbindung der beiden Werkstoffe aneinander und kann auch die Veränderung der mechanischen Eigenschaften erklären.

Somit lassen diese Ergebnisse zusammen mit den Ergebnissen der rheologischen und mechanischen Untersuchungen – ähnlich der Untersuchung des Blends aus PE-LD und PBAT – darauf schließen, dass hier trotz der in den REM-Aufnahmen deutlich zu erkennenden Phasenbildung eine ausreichende Anbindung der reinen Werkstoffe erfolgt ist, die teilweise zu neuen Werkstoffeigenschaften führt. Die Veränderungen der Kunststoffstruktur (Partikel) sind jedoch ähnlich der Kontamination mit PBAT für einen Einsatz als Folienwerkstoff noch gesondert zu untersuchen (vgl. auch Kapitel 6).

Zusammengefasst heißt das für eine Veränderung der Eigenschaften des PE-LD bei einer Zugabe von PLA-Blend:

- kein Einfluss bei der Verarbeitung der kontaminierten Granulate feststellbar (auch Scherviskosität)
- kaum Veränderungen in der Viskosität (MFI) in Richtung des reinen PLA-Blend
- keine optische Veränderung der Zugstäbe, allerdings deutlich Veränderungen sichtbar bei mikroskopischer Betrachtung (auch bei kleinen Vergrößerungen)
- eindeutige Beeinflussung der (thermo-) mechanischen Eigenschaften in Richtung des reinen PLA-Blend
- veränderte thermische Eigenschaften mit teilweise neuen Eigenschaften

3.2.1.5 Eigenschaftsveränderung von PE-LD durch die Kontamination mit einem Stärkeblend

Bei der Vermischung des PE-LD (DOW 780E) mit dem Stärkeblend der Fa. Novamont (MaterBi Y01G, Folienwerkstoff) konnten bei der Verarbeitung ebenfalls keine Besonderheiten oder Schwierigkeiten festgestellt werden. Dies konnte auch mit der Auswertung der Fließkurven nachgewiesen werden. Hierbei wurde wieder auf gleiche Prüfbedingungen geachtet, um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Blends zu gewährleisten. Dabei erfolgte – ähnlich der weiteren Untersuchungen zur der Kontamination des PE-LD – keine thermische Überbeanspruchung der Biopolymerkomponente, da hier ebenfalls mit einer Temperatur von 190 °C und damit ebenfalls ähnlich den Verarbeitungstemperaturen des untersuchten Stärkeblends geprüft wurde.

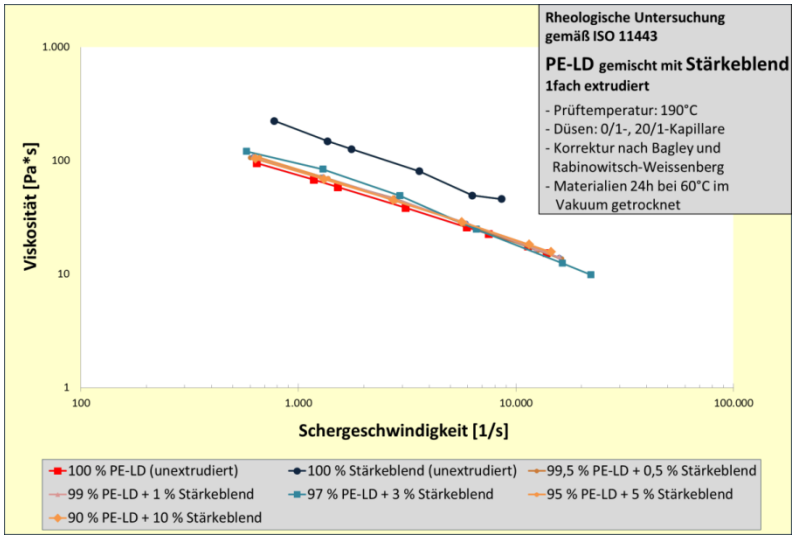


Abbildung 3–73: Fließkurvenvergleich von reinem Stärkeblend und PE-LD und deren Blends (1fach extrudiert)

Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich die Werte des reinen PE-LD und Stärkeblend zwar unterscheiden, die Viskositäten bei unterschiedlichen Scherraten jedoch dichter beieinanderliegen, als dies bspw. bei dem Vergleich von PE-LD und PBAT bzw. PE-LD und PLA-Blend festzustellen war. Generell liegt die Viskosität des reinen Stärkeblends jedoch höher als die des reinen PE-LD.

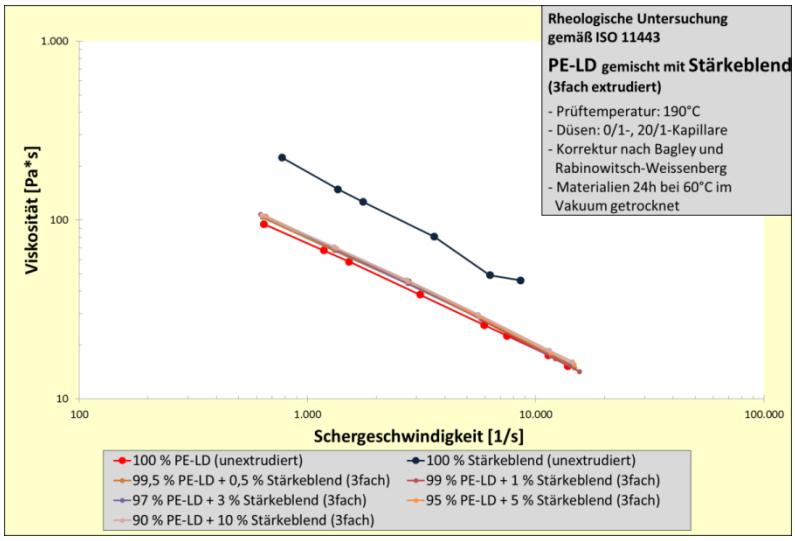


Abbildung 3–74: Fließkurvenvergleich von reinem Stärkeblend und PE-LD und deren Blends (3fach extrudiert)

Betrachtet man die Blends der beiden reinen Materialien, haben die Stärkeblend-Gehalte nur einen marginalen Einfluss auf die Fließeigenschaften. Tendenziell liegen die Fließkurven der verschiedenen Blends zwar fast exakt auf der des reinen PE-LD, jedoch sind leichte Abweichungen zu erkennen. Dabei scheinen die Werte der 1fach extrudierten Werkstoffmischungen noch wahllos um die Werte des reinen PE-LD zu streuen (scheinbar höchste Viskosität der Blends bei einem Stärkeblend-Gehalt

von 3 %). Nach einer 3fachen Extrusion und damit einer vermutlich besseren Durchmischung liegen die Werte allerdings einheitlich und anhand der unterschiedlichen Gehalte nachvollziehbar über der Viskosität des reinen PE-LD. Somit hat die Zuführung des Stärkeblends zwar einen geringen Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften im Vergleich zum reinen Material, der jedoch nahezu zu vernachlässigen ist.

Bei der Betrachtung der MFR-Werte sind die Unterschiede zwischen dem reinen PE-LD und Stärkeblend hingegen eindeutiger zu erkennen (vgl. Abbildung 3–75). Hierbei zeigt das Stärkeblend mit 0,98 $\frac{g}{10\,min}$ eine deutlich höhere Viskosität als das reine PE-LD (16,22 $\frac{g}{10\,min}$).

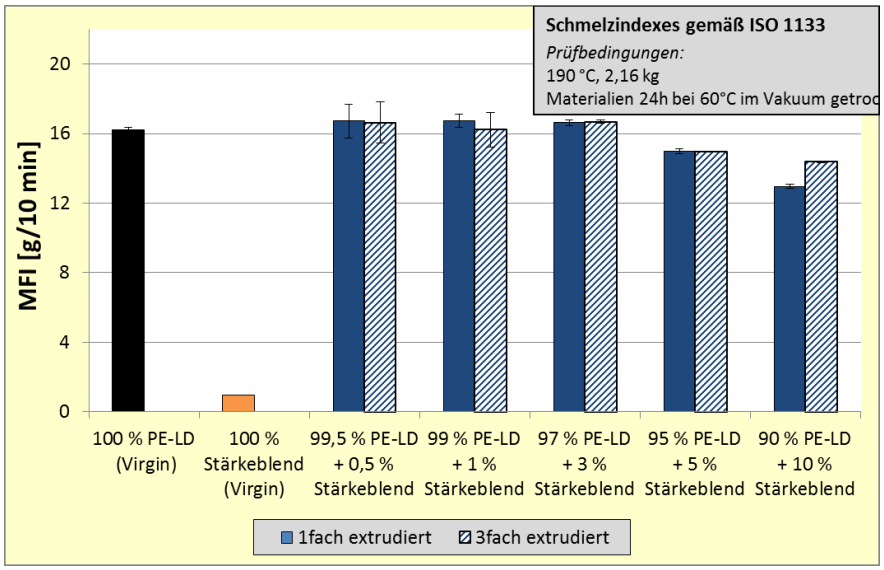


Abbildung 3–75: MFR-Wertes von reinem Stärkeblend und PE-LD sowie mit Stärkeblend kontaminiertem PE-LD (1- und 3fach extrudiert)

Mit Zugabe des Stärkeblends scheint zudem der MFR-Wert bis zu einer 3 %igen Zugabe vernachlässigbar zu steigen (maximal 0,47 $\frac{g}{10\,min}$) und sinkt erst bei einer Stärkeblend-Konzentration von 5 und 10 % deutlich ab. Dabei sind durch die Mehrfachextrusion keine eklatanten Schwankungen festzustellen.

Vor einer Auswertung der mechanischen Kennwerte müssen bei dieser Werkstoffkombination allerdings zwingend die Zugstäbe der verschiedenen Kontaminierungsstufen betrachtet werden: So fällt hier bereits eine deutliche Veränderung des entstehenden Materials auf. Dabei kann ein deutlicher Farbunterschied der beiden Rohmaterialien festgestellt werden (vgl. Abbildung 3–76, ganz links). Mit zunehmendem Stärkeblend-Gehalt in den absichtlich hergestellten Blends erfolgt anschließend eine Farbveränderung in Richtung des reinen Stärkeblends. Entscheidender für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften ist jedoch die mit dem bloßen Auge feststellbare Inhomogenität der Blends: So ist deutlich nicht aufgeschmolzenes Stärkeblend in dem an sich klaren Matrixwerkstoff PE-LD zu erkennen.

Abbildung 3–76: Zugstäbe: PE-LD und Stärkeblend sowie deren Blends (1fach extrudiert)

Dabei lassen diese Einschlüsse auf eine schlechte Mischbarkeit und Anbindung der beiden Materialien schließen und sind bereits bei 35facher Vergrößerung der Bruchfläche mittels REM deutlich zu erkennen (Abbildung 3–77). Dabei scheinen die Partikel homogen über die Fläche verteilt und nehmen auch bei einer 3fachen Extrusion nicht in ihrer Größe ab.

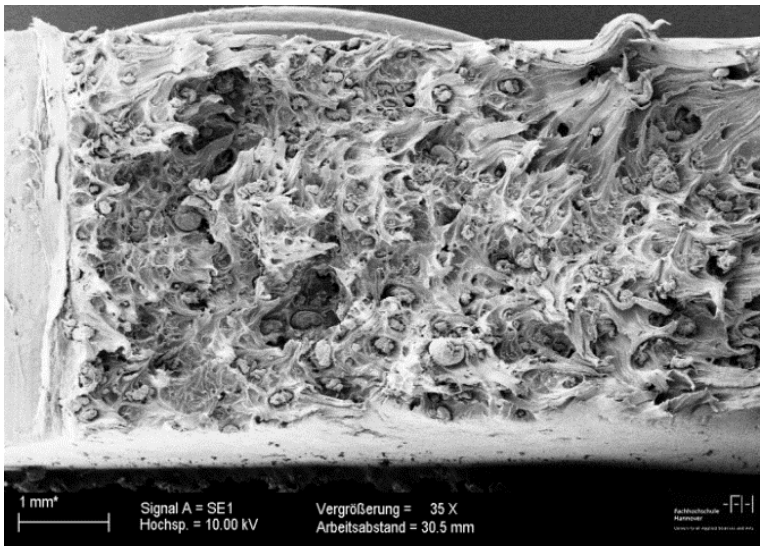


Abbildung 3–77: REM: Bruchfläche eines Blends aus PE-LD und Stärkeblend (5 %, 1fach extrudiert, 35fache Vergrößerung)

Die nähere Betrachtung, bei der eine 100fache Vergrößerung ausreicht, zeigt diese relativ gleichmäßige Größe, allerdings auch die unregelmäßige Oberfläche dieser Teilchen (Abbildung 3–78). Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Bestandteilen nicht um die gleichen Partikel handelt, die bei dem PBAT bzw. PLA-Blend festgestellt werden konnten.

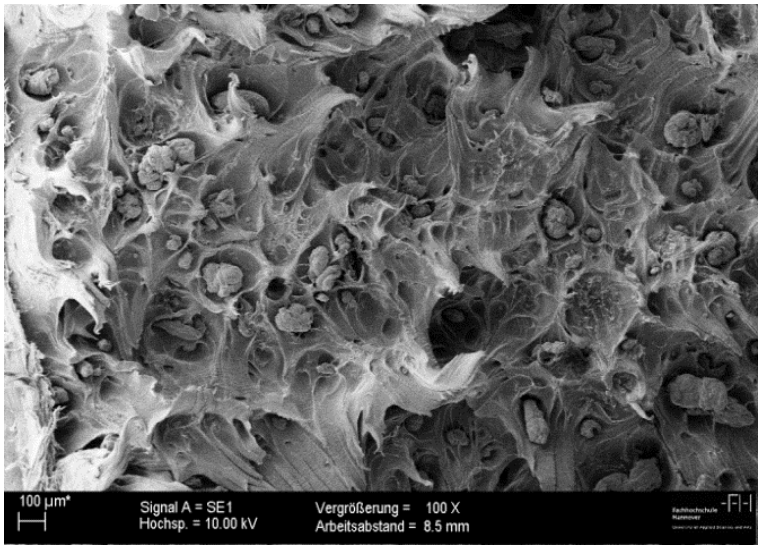


Abbildung 3–78: REM: Bruchfläche eines Blends aus PE-LD und Stärkeblend (5 %, 1fach extrudiert, 100fache Vergrößerung)

Eine REM-Fokussierung auf eines dieser Teilchen zeigt deutlich die inhomogene Oberfläche (Abbildung 3–79).

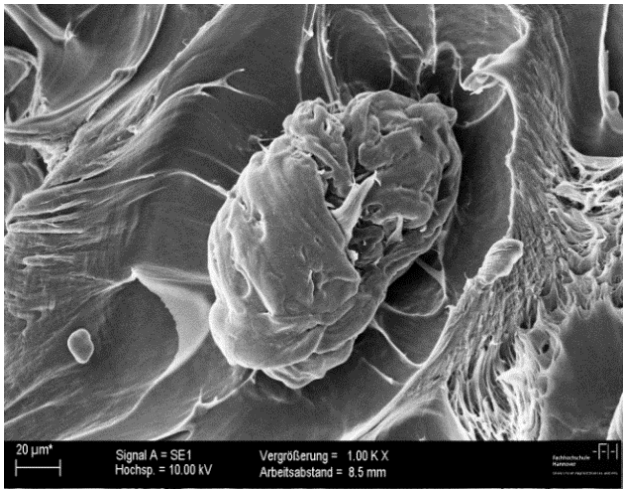


Abbildung 3–79: REM: Bruchfläche eines Blends aus PE-LD und Stärkeblend (1.000fache Vergrößerung, Fokus: Einschluss)

Das EDX-Spektrum eines solchen Partikels zeigt neben zu den Peaks von Kohlenstoff und Sauerstoff zwei Ausschläge für Titan (Abbildung 3–80). Darüber hinaus ist der Peak für Sauerstoff deutlich stärker ausgeprägt, als dies bei den Partikeln von PBAT und PLA-Blend der Fall war. Dies beweist, dass die hier in diesem Blend auffällig gewordenen Einschlüsse aus Stärke und einem geringen Anteil an Titandioxid (TiO_2) bestehen.

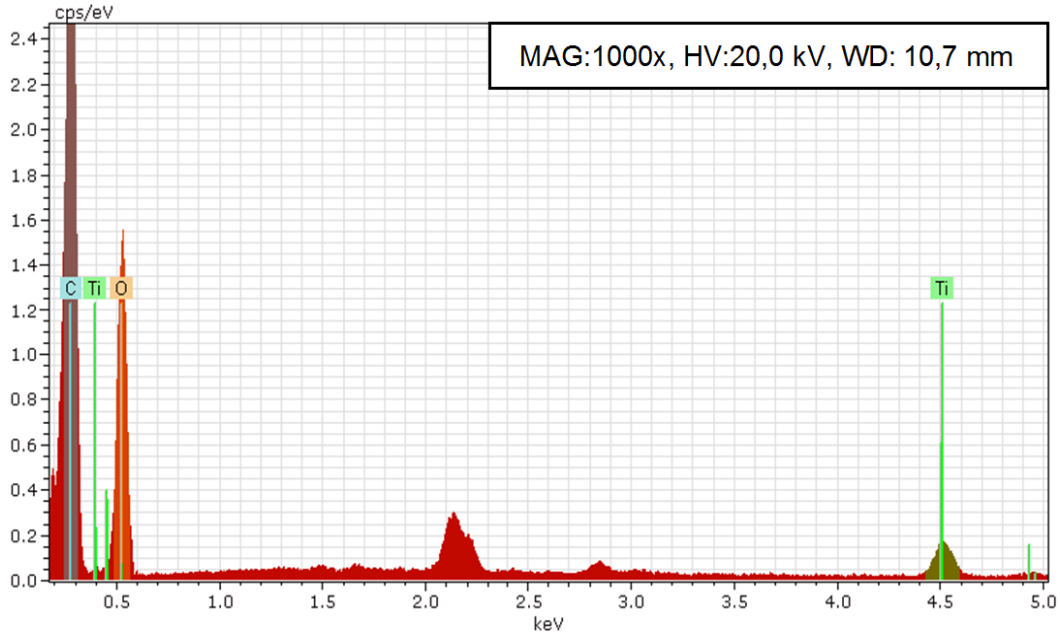


Abbildung 3–80: EDX-Aufnahme der Bruchfläche des PE-LD/Stärkeblend-Blends (Fokus: Einschluss)

Bei diesem Molekül handelt es sich um einen gängigen Füllstoff bei der Verarbeitung von Stärke. Somit konnte festgestellt werden, dass es durch das kontaminieren des PE-LD mit dem Stärkeblend zu einer Agglomeration der im Stärkeblend enthaltenen thermoplastischen Stärke kommt, die zu den Einschlüssen führt. Diese können zu negativen Auswirkungen in den mechanischen Eigenschaften führen, die im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch näher erläutert werden sollen.

Bei der Auswertung der Zugprüfungsergebnisse der reinen Materialien kann bereits ein sehr großer Unterschied festgestellt werden, da hier alle Werte des reinen Stärkeblend markant über denen des reinen PE-LD liegen (vgl. auch Tabelle A-22 und Tabelle A-23 im Anhang).

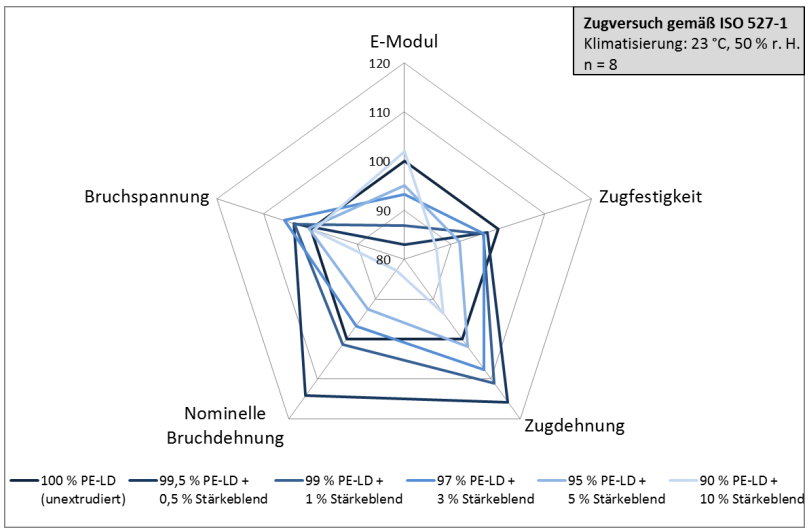


Abbildung 3–81: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie deren Blends (1fach extrudiert)

Bei der Betrachtung der Blends hingegen sind deutliche Eigenschaftsveränderungen bei allen Zugkennwerten zu erkennen. Dabei scheint zunächst bei einem geringen Stärkeblend-Zusatz die Elastizität des Blends zu steigen, um mit zunehmendem Biopolymergehalt im PE-LD zu verspröden (vgl. auch Abbildung 3–81).

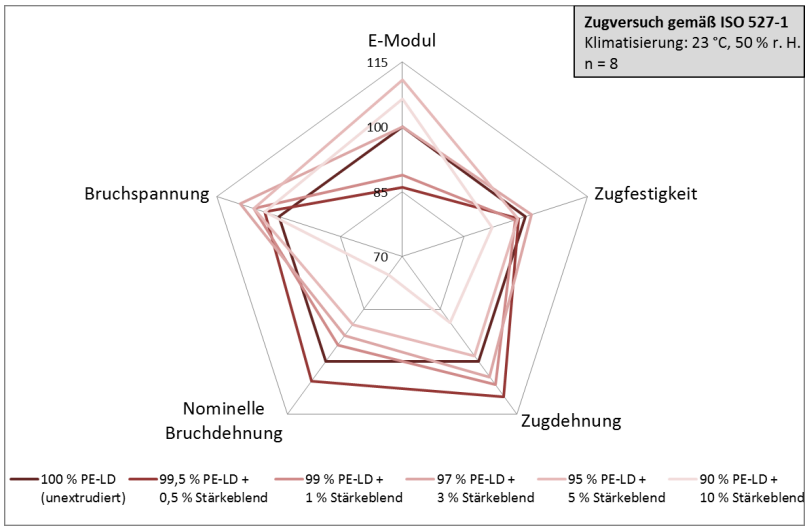


Abbildung 3–82: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie deren Blends (3fach extrudiert)

Dieser Effekt kann bei einer 3fachen Extrusion noch deutlicher festgestellt werden (Abbildung 3–82) und ist auf den zunehmenden Partikel-Anteil im Zugstab zurückzuführen. So können die Einschlüsse durch Einschnürung der Probe während der Prüfung zu einem vorzeitigen Bruch der Probe führen und damit die Kennwerte verändern.

Auch bei dieser Mischung erfolgt neben der Prüfung von Zugeigenschaften auch die Prüfung der Kerbschlagzähigkeit und Warmformbeständigkeit. Wie bei den anderen Folienwerkstoffen ist auch bei der Untersuchung der Blends aus PE-LD und Stärkeblend keine Auswertung der Kerbschlagzähigkeit möglich. Auch hier konnte kein Bruch der Proben erzielt werden, so dass auch hier trotz der Einschlüsse dieser Kennwert nicht beeinflusst wird. Für die Untersuchung der Warmformbeständigkeit wurde für alle Parameter das Verfahren nach HDT-B angewendet (Abbildung 3–83). Generell konnte dabei ein deutliches Abweichen der Warmformbeständigkeitstemperaturen der reinen Werkstoffe PE-LD und Stärkeblend mit 46,2 °C bzw. 78,1 °C festgestellt werden. Die Auswertung der Blends hingegen weist nur leichte Schwankungen um den Wert des reinen PE-LD auf. Da jedoch erst von einer tatsächlichen Veränderung der Warmformbeständigkeitstemperatur bei einer Änderung von mindestens 2 °C gesprochen werden kann, kann erst ab einem Stärkeblend-Gehalt von 3 % von einem Anstieg des Wertes gesprochen werden. Ab dieser Konzentration beträgt die Änderung bis zu 2,8 °C. Somit ist der Anstieg der Warmformbeständigkeitstemperatur als sehr gering zu betrachten, so

dass nur von einer geringen Beeinflussung des Stärkeblends auf das PE-LD hinsichtlich dieses Parameters gesprochen werden kann.

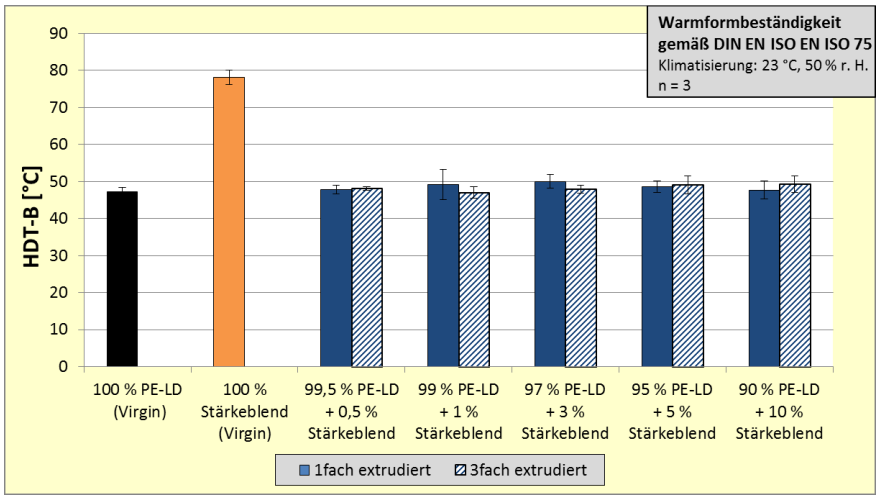


Abbildung 3–83: Vergleich der Warmformbeständigkeit von reinem Stärkeblend und PE-LD sowie mit Stärkeblend kontaminiertem PE-LD (1fach und 3fach extrudiert)

Zusätzlich erfolgte auch hier eine thermo-analytischen Untersuchung, bei der zunächst die Kurven der Rohmaterialien betrachtet werden. Abbildung 3–85 zeigt die DSC-Kurve des reinen Stärkeblend (PE-LD siehe Abbildung 3–84). Dabei fällt auf, dass – ähnlich dem reinen PS in Kapitel 3.2.1.2 – ausschließlich Glasübergangspunkte (-85 °C und 36 °C) zu erkennen sind und damit kein ausgeprägten Schmelzpeak. Anhand dieses Verhaltens kann festgestellt werden, dass es sich bei dieser Blendkomponente ebenfalls um einen amorphen Werkstoff handelt, dessen Schmelzprozess direkt nach dem ersten Glasübergangspunkt beginnt (vgl. auch Kapitel 2.3.5.2). Daher lässt sich dieser Werkstoff ebenfalls ausschließlich anhand der Glasübergangstemperaturen erkennen.

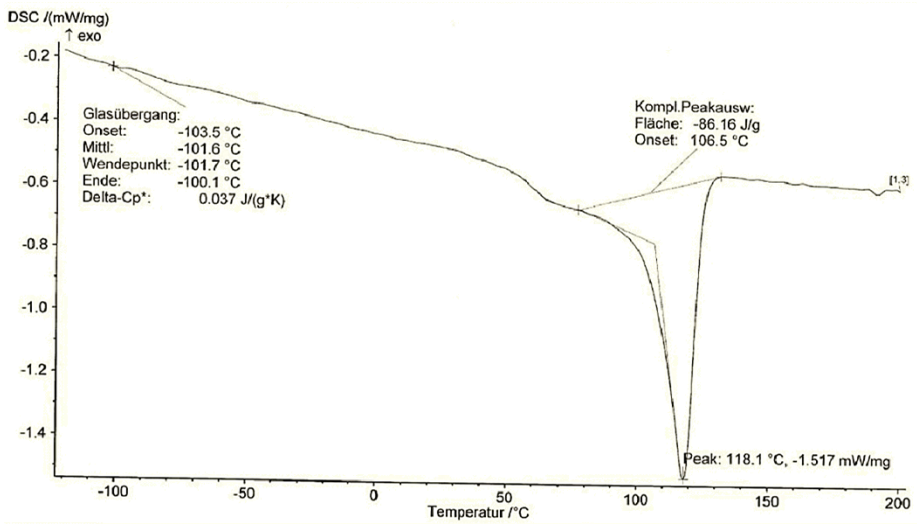


Abbildung 3–84: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PE-LD

Die thermo-analytische Untersuchung des hier beispielhaft ausgewählten Blends zeigt hingegen bei der ersten Aufheizung nur einen Glasübergangspunkt (ca. 40 °C), wobei der des PE-LD aufgrund einer leichten Verschiebung dieses Kennwertes durch das Vermischen mit dem Stärkeblend aus dem Untersuchungstemperaturbereich herausgefallen sein könnte. So kann ausschließlich dieser Glasübergangspunkt dem Stärkeblend zugeordnet werden.

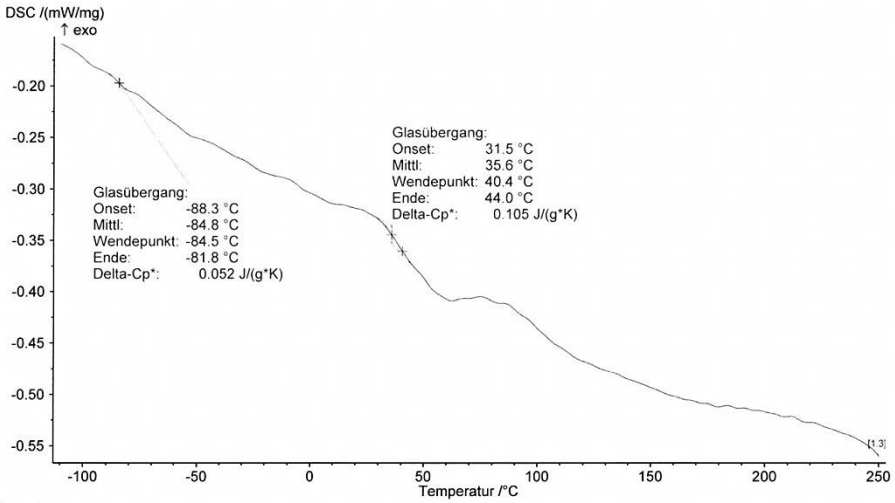


Abbildung 3–85: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen Stärkeblends

Jedoch hat dieser Werkstoff bei der Untersuchung als reines Material einen weiteren Glasübergang bei -85 °C, der bei einer Untersuchung der hergestellten Blends nicht mehr zu erkennen ist. Dabei ist dieses Verhalten sowohl bei den 1fach (schwarze Kurven) als auch 3fach extrudierten Blends (rote Kurven) festzustellen. In der 2. Aufheizkurve hingegen kann kein klar identifizierbarer Glasübergangspunkt mehr festgestellt werden, wobei auch hier der Kennwert des PE-LD aufgrund einer eventuell durch das Vermischen mit dem Stärkeblend hervorgerufenen Verschiebung aus dem Untersuchungstemperaturbereich herausgefallen sein kann. Neben diesen Glasübergangspunkten zeigt die Messkurve jedoch auch sowohl in der 1. als auch der 2. Aufheizkurve einen ausgeprägten Schmelzbereich, der mit der Temperatur von 113–114 °C dem PE-LD zugehörig zugeordnet werden kann.

Somit konnte anhand dieser Untersuchung festgestellt werden, dass die Messkurven der unterschiedlichen Blends bis auf die zusätzlichen Glasübergangsbereiche der Kurve des reinen PE-LD sehr ähneln. Dabei scheinen anhand ihrer thermo-analytischen Eigenschaften die Materialien bedingt mischbar, allerdings sprechen die optischen Eigenschaften klar gegen eine optimale Anbindung dieser beiden Werkstoffe und damit einem Einsatz als Recyclingmaterial.

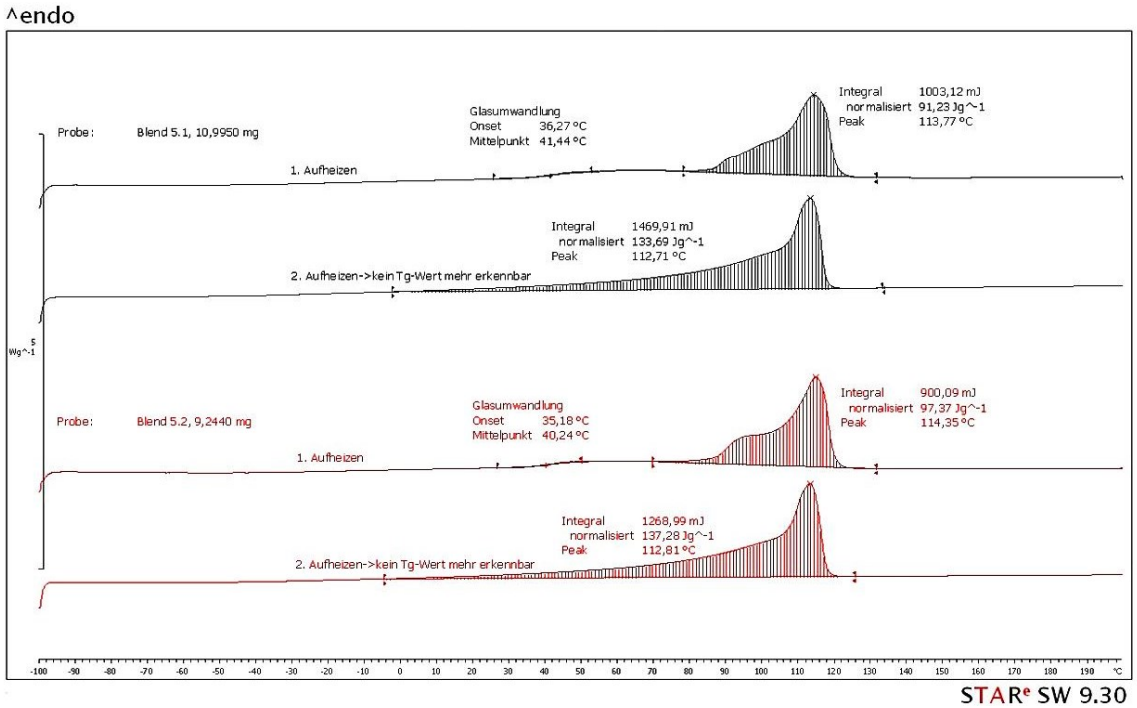


Abbildung 3–86: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des Blendes aus PE-LD und Stärkeblend (Gehalt an Stärkeblend 5 %); 1fach (schwarze Kurven) und 3fach extrudiert (rote Kurven)

Zusammengefasst heißt das für eine Veränderung der Eigenschaften des PE-LD bei einer Zugabe von Stärkeblend:

- kein Einfluss bei der Verarbeitung der kontaminierten Granulate feststellbar (auch Scherviskosität)
- geringe Veränderungen in der Viskosität (MFI) in Richtung des reinen PLA-Blend
- deutliche optische Veränderung der Zugstäbe, die bereits bei geringer Vergrößerung mittels REM festgestellt werden können (inhomogene Struktur der Partikel erkennbar)
- eindeutige Beeinflussung der (thermo-) mechanischen Eigenschaften beeinflusst durch die Einschlüsse
- gering veränderte thermische Eigenschaften

3.2.2 Diskussion der verschiedenen Ergebnisse

Die Untersuchungen zeigen, dass die verschiedenen, herkömmlichen Kunststoffe ganz unterschiedlich auf die absichtliche Kontamination mit Biopolymeren reagieren. Daher muss für das Post-Consumer Recycling eine differenzierte Betrachtung der jeweiligen Werkstoffsysteme erfolgen.

Tabelle 3-3 zeigt zusammenfassend und schematisch die Eigenschaftsentwicklung der jeweiligen Blends aus konventionellem Kunststoff und Biopolymer mit zunehmendem Biopolymeranteil.

		Verhalten des Rezyklates konventioneller Kunststoffe bei steigendem Biopolymer-Anteil				
konventioneller Kunststoff		PET	PS	PE-LD		
Biopolymer		PLA		PBAT	PLA-Blend	Stärkeblend
Parameter						
Viskosität	Fließkurve	↓↓↓	↔	↔	↔	↑
	MFI	schwankend	↑↑↑	↓	↓	↓↓
optische Eigenschaften	Sichtprüfung	Beeinflussung	keine Beeinflussung	keine Beeinflussung	keine Beeinflussung	Beeinflussung
	REM	keine Beeinflussung	keine Beeinflussung	Partikel sichtbar	größere Partikel sichtbar	sehr große Partikel sichtbar
Zugprüfung	E-Modul	↔	↔	↓↓	↑	↑↓
	Zugfestigkeit	↔	↓↓	↓	↔	↓
	Bruchdehnung	↑	↓↓↓	↑↑	↑↓	↑↓
	Bruchspannung	↑↑	↓↓	↑	↑	↑
Kerbschlagzähigkeit		schwankend	↓	kein Bruch → keine Beeinflussung (↔)		
Warmformbeständigkeit		↓	↓	schwankend	↑	↔
thermische Eigenschaften (DSC)		keine Anbindung	neue Kennwerte	teilweise neue Kennwerte	teilweise neue Kennwerte	keine Anbindung

↔ = unverändert || ↑ **bzw.** ↓ = steigen bzw. sinken (mehrfache Darstellung unterstreicht den Effekt) || ↑↓ = keine klare Tendenz erkennbar || **schwankend** = bei geringen Konzentrationen in die eine, bei höher werdenden Gehalten in die andere Richtung

Tabelle 3-3: Schematische Darstellung der Eigenschaftsveränderung bei steigendem Biopolymeranteil im Rezyklat von konventionellen Kunststoffen

So konnte festgestellt werden, dass sich die deutlichsten Unterschiede bei den formstabilen Werkstoffen PET und PS zeigen, die im Rahmen dieser Arbeit absichtlichen mit PLA vermischt wurden. So kann bereits bei den Blends aus PET und PLA bei der Betrachtung der Zugstäbe erkannt werden, dass diese Mischung ungünstig erscheint, da es zu einer deutlichen, unerwünschten Verfärbung bei unterschiedlichen PLA-Konzentrationen kommt. Eindeutigere Veränderungen der Blends auf Basis von PS hingegen können erst bei der näheren Untersuchung festgestellt werden: So zeigt bspw. das PLA bei der Auswertung der Fließkurven deutlich höhere Werte im Vergleich zum PS. Allerdings sinken mit steigendem PLA-Gehalt im Blend die Scherraten minimal unter den Gehalt des reinen PS. Noch deutlicher ist dieses scheinbare Paradoxon bei der Betrachtung der MFR-Werte gerade auch bei den durch 3fach extrudierten und damit besser durchmischten bzw. vermehrt thermisch belasteten Blends zu erkennen: Hier liegt die Viskosität des PLA eindeutig unter dem des reinen PS. Mit stei-

gendem PLA-Gehalt im Blend sinkt die Viskosität jedoch weiter, sogar unter den Schmelzindex des reinen PLA.

Neben diesen rheologischen Untersuchungsergebnissen zeigen sich allerdings auch bei der Auswertung der mechanischen Eigenschaften andere Ergebnisse als erwartet: Während das PLA etwas spröder ist als das PS, zeigen die Blends mit zunehmendem PLA-Gehalt eine Erhöhung der Zähigkeit und damit ein gegenteiliges Ergebnis als gemutmaßt. Lediglich die Ergebnisse der Warmformbeständigkeit zeigen die im Vorfeld der Untersuchung prognostizierte Abnahme der Werte. Eine Reflexion dieser Ergebnisse lässt bereits den Schluss zu, dass hier eine gute Anbindung des PS und PLA erfolgt ist, da mit steigendem PLA-Gehalt eine Verstärkung des jeweiligen Phänomens zu erkennen ist, auch wenn es in den meisten Untersuchungen nicht zu den im Vorfeld angenommenen Ergebnissen kommt. Allerdings gilt hierbei: Nur bei gleicher Polarität und sehr guter Kompatibilität der eingesetzten Komponenten entstehen homogene bzw. einphasige Blends (vgl. auch Kapitel 1.2.4) mit vollständig neuen Werkstoffeigenschaften (71). Davon kann bei dieser Werkstoffmischung nicht ausgegangen werden. Jedoch scheint hier durch die Morphologie der Komponenten eine homogene Phasenverteilung erreicht worden zu sein, die neben der Verarbeitungstemperatur (hier ähnlich für beide Werkstoffe) vorteilhaft für die Anbindung der Phasen ist. So sind bei dieser Werkstoffmischung auch neue, unerwartete Werkstoffeigenschaften entstanden. Diese Folgerung wird zudem durch die Auswertung der thermo-analytischen Untersuchung (DSC) bestätigt: Hier konnte festgestellt werden, dass teilweise die thermischen Eigenschaften der einzelnen Materialien unterdrückt werden und partiell neue entstehen. Zwar zeigt die 2. DSC-Aufheizkurve nur noch den Glasumwandlungspunkt des PS und das konsequente Aufschmelzen des Materials, während der Glasübergangspunkt des PLA sowie der in der 1. Aufheizung deutlich erkennbare Schmelzbereich nicht mehr festzustellen sind. Somit konnte festgestellt werden, dass dieser Schmelzpunkt aufgrund der Anwesenheit des PLAs erfolgt, da dieses als reines Material bei einer 2. Aufheizung keinen Schmelz-peak in dem für ihn typischen Bereich zeigt. Der fehlende Glasübergangspunkt lässt jedoch auch darauf schließen, dass hier aufgrund der sehr hohen Aufheiztemperatur (> 300 °C) bereits eine thermische Zersetzung des PLAs erfolgt. Generell spricht jedoch auch dieses Verhalten für eine gute Anbindung des PLA an das PS.

Die Gesamtheit der Resultate ist zwar bezogen auf das Recycling von PS nicht erstrebenswert, jedoch zeigen die unterschiedlichen Ergebnisse, dass mit dieser Materialmischung wertvolle, neue Eigenschaften eingestellt werden können, die evtl. andere, rein petrochemisch basierte Werkstoffe substituieren könnten.

Diese gute Anbindung des PLA an das PS kann jedoch nicht bei einer Kombination mit PET festgestellt werden. So verändert bereits die Zugabe des PLA stark die rheologischen Eigenschaften der Blends. Dabei erfolgen die Abweichungen fast ausschließlich korrespondierend zum PLA-Gehalt,

wobei dieser Effekt nach einer 3fachen Extrusion der Blends noch verstärkt werden kann. Dies ist sowohl durch eine zunehmende Durchmischung der ungleichen Blendpartner als auch dem Molekülabbau des PLAs bei der für diesen Werkstoff ungewöhnlich hohen Verarbeitungs- und Prüftemperatur von 260 °C begründet. So zeigt sich bereits bei den Pre-Consumer Recyclinguntersuchungen (vgl. Kapitel 3.1.1), dass eine thermische Belastung zu einer Abnahme der rheologischen Kennwerte führt. Allerdings wurde im Pre-Consumer Recycling die Extrusionstemperatur auf das PLA abgestimmt (180 °C), während hier bei Temperaturen angelehnt am PET extrudiert wurde. Diese Steigerung erwirkt ein erhöhtes Abbauverhalten des PLAs. Zudem geben die Unregelmäßigkeiten bei der Ermittlung des Schmelzindexes einen Rückschluss auf das Phasenverhalten der Mischung: So kann hier nicht eindeutig vom PLA-Gehalt auf den MFR-Wert geschlossen werden. Neben dem angesprochenen thermischen Abbau kann dies auch auf die Phasenmorphologie der entstandenen Blends zurückgeführt werden. Dabei ist bei der Vermischung von PET und PLA davon auszugehen, dass es zu einer schlechten Phasenverteilung und damit nur minimalen Anbindung kommt. Mit steigendem Blendanteil kann es so zu einer Verschmelzung des zugemischten Anteils und damit zu unterschiedlichen Konzentrationen innerhalb der für die Untersuchung benötigten Granulatkörner kommen. Dies beeinflusst neben der thermischen (Mehrfach-)Belastung ebenfalls die Eigenschaften.

Diese schlechte Durchmischung und damit verbunden die beschriebene schlechte Phasenmorphologie ist auch bei der Auswertung der Zugprüfungsergebnisse deutlich zu erkennen. Zwar steigen die Werte bei PLA-Zugabe erwartungsgemäß an (auch hier ist das reine PLA spröder als das reine PET), jedoch ebenfalls nicht übereinstimmend zum PLA-Gehalt. Dies gilt auch für die Bewertung der Kerbschlagzähigkeitsergebnisse. Da bei beiden Untersuchungen ein Bruch erzeugt werden konnte, ist es möglich eine Schwankung der Werte ebenfalls auf die schlechte Anbindung der beiden Komponenten zurückzuführen. So führen die zwei Phasen im Falle eines Bruches während der Prüfung zu einer Beeinflussung der Kennwerte. Liegt bspw. die schwächere Phase außen, beginnt hier das Material vorzeitig zu brechen. Dadurch kommt es auch zu einer Beeinflussung der stärkeren innenliegenden Phase. Je nach Phasenanteil und -verteilung kann dieser Umstand stark schwankende Werte in den Ergebnissen erzeugen. Bei Werkstoffprüfungen hingegen, bei denen kein Bruch erzeugt wird (hier HDT) können die gebildeten Phasen die Prüfungskennwerte nicht beeinflussen, da es zu keiner Trennung kommt. Daher erfolgt die Veränderung der Warmformbeständigkeitstemperatur analog zum PLA-Gehalt im Blend.

Dass es zu einer solchen Phasenbildung während des Verspritzens gekommen ist, zeigt bereits die Betrachtung der Zugstäbe (trüber Kern, Farbveränderung). So konnte bei der Betrachtung der Zugstäbe eine deutliche Farbveränderung festgestellt werden, bei der das PLA deutlich identifiziert werden konnte. Zusätzlich kann zudem die schlechte Anbindung auch in der DSC-Kurve nachgewie-

sen werden: So sind in der charakteristischen Kurve alle Kennwerte der Einzelkomponenten ohne eine Annäherung aneinander deutlich zu erkennen. Dies bestätigt die schlechte Mischbarkeit von PET mit PLA und korrespondiert somit mit den Ergebnissen der mechanischen Kennwerte. Dabei fällt zudem auf, dass die Schmelzenthalpien der beiden Blendpartner unterschiedlich stark ausfallen. Dies kann jedoch nicht auf den Gehalt der Komponenten zurückgeführt werden – vielmehr gilt: Je höher die Schmelzenthalpie, desto höher der Kristallisationsgrad der Probe. Zudem lässt der abgeflachte Beginn des jeweiligen Schmelzbereiches auf ein Verflüssigen von zunächst der dünneren Kristallbereiche des Polymers schließen, während die weiteren erst bei weiter steigenden Temperaturen aufschmelzen. Daher kann die deutliche Verflachung der DSC-Kurve bei dem 3fach extrudierten Blend als eindeutiger molekularer Abbau durch die hohe thermische Belastung identifiziert werden, da durch die Verkürzung der Molekülketten auch eine Abnahme der Kristallinität erfolgt. Diese Untersuchungsergebnisse sind für einen Einsatz eines kontaminierten PET-Rezyklates nicht akzeptabel.

Darüber hinaus ergaben sich bereits bei der Verarbeitung dieser Werkstoffe erheblichen Schwierigkeiten. Dies ist begründet durch den sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt (~ 50 ppm), den das PET für eine Weiterverarbeitung benötigt. Daher erfolgte hier eine gründliche Vortrocknung bei 140 °C für 4 h (vgl. auch Kapitel 2.3.2.3). Bei dieser Temperatur beginnt das eingeblendete PLA jedoch bereits zu erweichen. Daher kann es bei der Vortrocknung der kontaminierten Granulate zu einem Verklumpen und damit zu Schwierigkeiten in der weiteren Verarbeitung. Zudem verhält sich das PLA hygroskopisch, so dass es bei einer nicht ausreichenden Vortrocknung des PLAs zu einem Feuchtigkeitseintrag in das PET kommen kann, der die Werkstoffeigenschaften des konventionellen Kunststoffes durch Hydrolyse vermindert. Dieses Verhalten und die Beeinflussung der Materialkennwerte durch die Zugabe von PLA zeigen deutlich, dass eine unabsichtliche Vermischung dieser Materialien zu verhindern ist, um die Qualität des PET-Rezyklates nicht negativ zu beeinflussen.

Weniger gravierend zeigen sich die unterschiedlichen Reaktionen bei der Kontamination von PE-LD mit verschiedenen Biopolymerfolienwerkstoffen. Zwar ist auch hier bei der Materialkombination mit Stärkeblend eine deutliche Veränderung der Optik bereits bei den Zugstäben zu erkennen, allerdings sind die Auswirkungen auf die rheologischen und mechanischen Eigenschaften zunächst weniger folgeschwer als dies bei den formstabilen Werkstoffen PET und PS der Fall ist.

Die geringsten Veränderungen zeigen die Kontaminationen von PE-LD mit PBAT und PLA-Blend. Dabei konnte anhand der DSC-Untersuchungen nachgewiesen werden, dass – wie auch vom Hersteller BASF angegeben – neben PLA PBAT die weitere Komponente des für diese Arbeit verwendeten PLA-Blends ist. Daher zeigen auch die Untersuchungen der optischen Eigenschaften der mit diesen

beiden Materialen hergestellten Blends Ähnlichkeiten: Während bei beiden hergestellten Blends keine Veränderung bei der Betrachtung der Zugstäbe festgestellt werden konnten, zeigten beide Werkstoffe nach einem Verblenden mit diesen Biopolymeren der Fa. BASF bei der Untersuchung mittels REM mikroskopisch kleine Partikel. Dabei kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Partikeln um exakt die gleichen Bestandteile handelt: Während die Teilchen bei dem Blend mit PBAT sehr klein und gleichmäßig verteilt sind, zeigen sich bei der Kontamination mit dem PLA-Blend durch größere Partikel deutliche Entmischungs- und Phasenbildungsanzeichen. Allerdings kann durch die Untersuchung mittels EDX nachgewiesen werden, dass die Partikel aus den gleichen Elementen bestehen. Somit liegt die Vermutung nahe, dass bei der Verblendung von PBAT mit PE-LD eine leichte Entmischung eines bestimmten Bestandteils des Terpolyesters PBAT erfolgt, der sich bei der Herstellung des PLA-Blends mit eben jenem PLA verbindet und damit größere Partikel bildet. Bei der anschließenden Kontamination mit PE-LD kommt es dann zu einer Phasenbildung und damit einer deutlichen Entmischungsreaktion eben jener Partikel, die nachgewiesener Maßen durch das PLA begünstigt wird. So ist zu erklären, warum die Partikel bei der Vermischung des PE-LD mit PBAT deutlich kleiner ausfallen als dies bei einer Vermischung des PLA-Blends der Fall ist. Generell kommt es jedoch bei einer Kontamination mit diesen beiden Materialien zu einer leichten Beeinflussung des Matrixmaterials.

Auch bei den technischen Eigenschaften sind Veränderungen feststellbar. Dabei sind besonders geringe Abweichungen bei der Betrachtung der rheologischen Eigenschaften der absichtlich vermischten Werkstoffe, bezogen auf die Werte des reinen PE-LD, zu erkennen. Ebenfalls keine bzw. nur eine marginale, im Rahmen der Streuung liegende Veränderung kann bei der Untersuchung der Kerbschlagzähigkeit bzw. Warmformbeständigkeitstemperatur festgestellt werden. Dagegen zeigen sich deutlichere Unterschiede bei der Betrachtung der Untersuchung mittels Zugprüfung: So ist das PBAT deutlich flexibler bzw. zäher (Dehnung bis zum Traversenende der Zugprüfmaschine) als das verwendete PE-LD. Dies wird bei der Auswertung der Blendparameter deutlich erkennbar, wobei die Werte über die unterschiedlichen PBAT-Gehalte leicht schwankten. Auch bei der Kontamination mit PLA-Blend, einem im Vergleich zum PE-LD spröderen Werkstoff, bewegen sich die Kennwerte in Richtung des Biopolymers, jedoch kann aufgrund von deutlichen Schwankungen nicht auf den Gehalt des PLA-Blends geschlossen werden. Dieses Verhalten wird darüber hinaus in verstärkter Form bei den 3fach extrudierten Blends festgestellt. Somit kann vermutet werden, dass durch die Mehrfachextrusion hervorgerufene verbesserte Durchmischung die in den REM-Bildern deutlich zu erkennende Phasenbildung verstärkt wird und diese Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften hat. Dadurch lässt sich nicht anhand des PLA-Blend-Gehaltes auf die Eigenschaftsveränderung schließen, da hier die Kunststoffphase im Kern die Zugkennwerte beeinflusst.

Betrachtet man die Messkurven der thermo-analytischen Untersuchungen an den hergestellten Blends, lässt sich eine gute Anbindung sowohl von PBAT als auch PLA-Blend an das PE-LD erkennen. Dabei zeigen die beiden Biopolymer-Rohmaterialien – wie bereits oben erwähnt – ein sehr ähnliches thermisches Verhalten: So liegen auf der Kurve des PLA-Blends charakteristische Punkte, die eindeutig dem PBAT zugeordnet werden können. Somit können die vergleichbaren DSC-Kurven der verschiedenen Kontaminationen durch diese ähnliche Struktur der beiden Biopolymere erklärt werden. Dabei konnte bei der Bewertung der unterschiedlichen Blends auf Basis von PE-LD und PBAT festgestellt werden, dass die jeweiligen charakteristischen Glasübergangstemperaturen der reinen Materialien erkennbar bleiben. Dabei eignet sich das PBAT besonders gut für eine Anbindung an das PE-LD, da sie sich in den thermischen Eigenschaften ähneln und einen fast identischen Schmelzpunkt besitzen. Das PLA-Blend hingegen neben den charakteristischen thermischen Kennwerten des PBAT zusätzlich die des PLA. Letztgenannte sind jedoch bei einer Kombination mit PE-LD auch in den höheren Konzentrationen nicht nachweisbar. Somit kann anhand dieser Tatsachen darauf geschlossen werden, dass auch hier eine gute Anbindung der beiden Werkstoffe erfolgt ist, die neben der geringen Phasenausbildung für die leichten werkstofflichen Eigenschaften verantwortlich ist. Diese sind dabei allerdings sowohl bei dem PBAT als auch dem PLA-Blend nur bedingt „schädlich“ für das entstehende PE-LD-Rezyklat.

Auch die thermo-analytischen Untersuchungen der Werkstoffkombination aus PE-LD und Stärkeblend zeigen bei den geringen Kontaminationsmengen von 0,5 bis 10 % des Biopolymers eine scheinbar gute Anbindung. So sind die Messkurven der absichtlich kontaminierten Blends kaum von der des reinen PE-LDs zu unterscheiden. Jedoch zeigt das Stärkeblend als amorpher Werkstoff nur Glasübergangspunkte als charakteristische Merkmale, so dass sich nur schwer der tatsächliche Einfluss auf das thermische Verhalten des PE-LD nachweisen lässt. Allerdings handelt es sich bei dem in dieser Arbeit verwendeten Stärkeblend um ein Material aus thermoplastischer Stärke und einem nicht näher bekannten Copolyester, so dass aufgrund der chemischen Struktur nicht von einer optimalen Anbindung ausgegangen werden kann. Allerdings können auch bei der Betrachtung der Warmformbeständigkeit und rheologischen Eigenschaften nur geringe Veränderungen bezogen auf das reine PE-LD festgestellt werden: So nehmen die MFR-Werte mit zunehmendem Stärkeblend-Gehalt trotz signifikanten Unterschied der beiden reinen Materialien nur leicht ab (leichte Erhöhung der Viskosität), was ebenfalls bei der Auswertung der Fließkurven festgestellt werden kann. Dabei werden die Ergebnisse nach einer 3fach Extrusion und damit einer verbesserten Durchmischung eindeutiger.

Das diese Durchmischung ausschlaggebend für das technische Verhalten der entstehenden Blends ist, zeigen vor allem die Auswertungen der optischen Untersuchungen: So kann bereits bei der einfachen

Betrachtung der Zugstäbe festgestellt werden, dass Einschlüsse im Material enthalten sind. Die Betrachtung mittels REM konnte zeigen, dass diese sehr präsent im Blend enthalten sind und nach einer 3fachen Extrusion homogener über die gesamte Fläche verteilt sind, als die bei den 1fach geblendeten Materialien der Fall ist. Die Untersuchung mittels EDX stellte dabei zudem fest, dass es sich bei diesen Einschlüssen um Agglomerate der thermoplastischen Stärke handelt, die aus dem Stärkeblend kommt.

Diese Partikel beeinflussen massiv das mechanische Verhalten der entstehenden Blends aus PE-LD und Stärkeblend: So sind bspw. die Zugprüfungsergebnisse bei den meisten Kennwerten nicht auf den Gehalt an Stärkeblend zurückzuführen, sondern schwanken bei unterschiedlichen Stärkeblend-Kontaminationen stark in den Reaktionen. Darüber hinaus sinken die Werte, obwohl das Stärkeblend – als deutlich spröderer Werkstoff – wesentlich höhere Werte aufweist. Dabei können zum einen die Schwankungen natürlich auch auf die schlechtere Vermischung der beiden Werkstoffe zurückgeführt werden, allerdings sind zum großen Teil die deutlich sichtbaren Einschlüsse in den hergestellten Prüfkörpern dafür verantwortlich. Ähnlich der Beeinflussung der Ergebnisse durch die deutliche Phasentrennung bei der Kontamination des PET mit PLA wirken sich auch hier diese Partikel auf die mechanischen Eigenschaften aus: So können die kleinen Teilchen eine vorzeitige Einschnürung und damit einen schnelleren Bruch bedingen, als dies ohne Einschlüsse der Fall wäre. Dabei kann das Verhalten durch die Mehrfachextrusion und damit die verbesserte Durchmischung eingeschränkt werden.

Diese Untersuchungsergebnisse lassen neben den optischen Eigenschaften auf eine schlechte Anbindung an das PE-LD schließen, wobei die optischen Eigenschaften ein klares Ausschlusskriterium für die weitere Verarbeitung des entstehenden PE-LD-Rezyklates bilden. So ist davon auszugehen, dass sich bei einer Kontamination des PE-LD mit dem Stärkeblend keine hochwertigen Folienprodukte aus dem entstehenden Rezyklat herstellen lassen, da auch von einer negativen Beeinflussung der Folieneigenschaften auszugehen ist.

3.3 Fazit

Bei dem Recycling von Kunststoffen wird zwischen Pre- (vor der Gebrauchsphase) und Post-Consumer Recycling (nach der Gebrauchsphase) unterschieden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit für das sortenreine Pre-Consumer Recycling eine Mehrfachextrusion an unterschiedlichen Werkstoffen durchgeführt, um eine vermehrte thermische und rheologische Belastung durch erneutes Aufschmelzen zu erzielen. Dabei erfolgte keine Vermischung mit Neuware, um einen tatsächlichen Abbau des jeweiligen Werkstoffes darstellen zu können. Für das Recycling von Verbraucherabfällen im

Rahmen des Post-Consumer Recyclings wurde die gegenwärtig größte Besorgnis der Entsorger betrachtet, die in der möglichen Kontamination bestehender Recyclingströme durch die bereits auf dem Verpackungsmarkt befindlichen Biopolymere erfolgen könnte. Daher wurde in dieser Arbeit erstmalig nach der Analyse der anzunehmenden Wege von Biopolymeren eine absichtliche Kontamination der petrochemischen Kunststoffe vorgenommen, deren Wege sich mit denen der Biopolymere kreuzen würden. Die so entstandenen Blends wurden anschließend werkstofflich untersucht, um die Eigenschaftsveränderung der kontaminierten Rezyklate zu charakterisieren.

Anhand der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ein sortenreines Recycling von Biopolymerproduktionsabfällen unter Berücksichtigung der Herstellerangaben zur Verarbeitung ohne Bedenken ähnlich den petrochemischen Polymerwerkstoffen möglich ist. So konnten bei vielen Werkstoffen nach einer 3fachen thermo-mechanischen Belastung kaum Veränderungen in den rheologischen Eigenschaften festgestellt werden. Jedoch zeigten Biopolymere, die als Polyester vorliegen, trotz ausreichender Trocknung bereits durch die geringe Anzahl an Rückführungen erste Schädigungen, die auch zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften führte. Bei der Auswertung der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass es analog zu den petrochemischen Polyestern zu einer Verkürzung der Molekülketten durch Hydrolyse durch mehrfache Belastung kommt. Dabei konnten die Beeinträchtigungen bei PTT und PLA nach einer 10fachen Extrusion noch weiter gesteigert werden, wobei sich das PTT etwas weniger stabil im Vergleich zum PLA verhält.

Bei der Betrachtung des Post-Consumer Recyclings konnten unterschiedliche Ergebnisse bei der Betrachtung festgestellt werden: So zeigten sich auf die absichtliche Kontamination herkömmlicher Kunststoffe mit Biopolymeren sehr ungleiche Reaktionen. In den durchgeführten Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass sich nicht alle kontaminierten Rezyklate für eine weitere Verarbeitung eignen. Neben einer Veränderung der optischen Kriterien, die bereits als Ausschlusskriterium für eine weitere Nutzung der Werkstoffe entscheidend sein können, zeigte sich bei diesen Materialien vor allem bei den rheologischen und mechanischen Eigenschaften ein deutlicher Unterschied zu den reinen Kunststoffen. So führen bereits geringe Mengen an PLA im PET-Rezyklat bzw. an Stärkeblend im PE-LD-Rezyklat zu einer signifikanten Eigenschaftsveränderung des jeweiligen konventionellen Kunststoffes. Jedoch konnte bei anderen Werkstoffkombinationen bewiesen werden, dass auch eine gute Verteilung mit einer akzeptablen Anbindung zwischen den beiden absichtlich vermischten Kunststoffen erfolgen kann: So hat eine Vermischung von PE-LD mit PBAT oder dem hier untersuchten PLA-Blend keine signifikanten Einflüsse auf die Werkstoffeigenschaften und verändert somit nicht den ursprünglichen Charakter des PE-LD-Matrixmaterials, auch wenn es zu leichten Einschränkungen in der Optik kommt. So kann vermutlich auch aus einem durch diese Biopolymere verunreinigtem Rezyklat ein neuer Folienwerkstoff mit bekannten Eigenschaften entstehen. Dagegen

konnte bei der Kombination von PS und PLA – gemessen an den Werten des reinen PS – deutliche Veränderungen der werkstofflichen Kennwerte bis hin zu gänzlich neuen Werkstoffeigenschaften und damit einem neuen Werkstoff festgestellt werden, die jedoch für eine weitere Verwendung interessant sein kann. Zwar ist dieses Verhalten bezogen auf das Recycling von PS nicht erstrebenswert, jedoch zeigen die unterschiedlichen Ergebnisse, dass mit dieser Materialmischung wertvolle, neue Eigenschaften eingestellt werden können, die andere, rein petrochemisch basierte Werkstoffe substituieren könnten. Somit ist eine Vermischung von konventionellen Kunststoffen mit Biopolymeren differenziert zu betrachten.

4 Anaerobe Verstoffwechselbarkeit von Biopolymeren

4.1 ORGA-Test

4.1.1 Ergebnisse der Untersuchungen

Bevor mit einer Auswertung der Untersuchungsergebnisse begonnen wird, sollen an dieser Stelle zunächst die Ergebnisse der errechneten Biogasmengen dargestellt werden.

Biopolymertyp	errechnete Biogasproduktion $\left[\frac{ml}{6g_{Einwaage}}\right]$	errechnete Biogasproduktion $\left[\frac{ml}{g}\right]$
PVOH Mowiol 5-88	6.560	1.093,3
PCL Caprowax P 6002	7.780	1.296,7
PCL Caprowax P 6006	7.780	1.296.7
PLA PLA 3001 D	6.090	1.015
PLA PLA 3051 D	6.090	1.015
PLA PLA 3251 D	6.090	1.015
PLA PLA 4032 D	6.090	1.015
PLA PLA 4060 D	6.090	1.015
Celluloseregenerat NatureFlex 30NE	5.820	970
Celluloseester Biocellat 6V-30-S Natur T1807	5.870	978,3
thermoplastische Stärke (TPS) Bioplast GF 106/02	7.190	1.198,3
Celluloseblend Biograde C 7500 CL	6.210 nur Celluloseanteil: 3.370	1.035 nur Celluloseanteil: 561,7
Stärkeblend Bioplast GS 2189	5.890 nur Stärkeanteil: 4.210	981,7 nur Stärkeanteil: 701,7
Stärkeblend Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)	8.440 nur Stärkeanteil: 3.080	1.406,7 nur Stärkeanteil: 513,3
Stärkeblend Mater-Bi NF01U	6.770 nur Stärkeanteil: 1.920	1.128,3 nur Stärkeanteil: 320
PLA-Blend BASF Ecovio C2224	6.780 nur PLA-Anteil: 3.080	1,130 nur PLA-Anteil: 513,3
PLA-Blend FKuR Bio-Flex F 1130	7,27 nur PLA-Anteil: 0,99	1.211,7 nur PLA-Anteil: 165

Tabelle 4-1: Tabelle der mittels anaerobe Verstoffwechslung (ORGA) untersuchten Biopolymere mit ihrem berechneten Biogasertrag

Die Berechnungen wurden anhand der bekannten chemischen Zusammensetzung bzw. der mittels Elementaranalyse ermittelten Näherungsformel durchgeführt (vgl. auch Kapitel 2.2.1 und 2.2.3.1). Dies ist für einen Vergleich mit der tatsächlich produzierten Biogasmenge erforderlich.

Da jedoch die ermittelten Ergebnisse in den jeweiligen Graphiken in $\left[\frac{ml\,(N)}{g}\right]$ aufgeführt und dargestellt werden, erfolgt zur besseren Vergleichbarkeit neben der auf die tatsächliche Einwaage bezogene Berechnung (mittlere Spalte) auch eine Ermittlung je Gramm Einwaage (rechte Spalte). Zudem ist bei den Blends zusätzlich der Anteil der jeweiligen biobasierten Komponente berechnet, die Differenz zu dem berechneten Gesamtbiogas bilden dabei jeweils die Blendpartner (bspw. Copolyester).

Vor einer Betrachtung der unterschiedlichen Biogasergebnisse muss jedoch die Ermittlung der Biopolymergasmengen näher betrachtet werden. Generell wird bei dieser der mittlere Gasertrag des verwendeten Inokulums und Standardsubstrat vom Gesamtgasertrag abgezogen (siehe hierzu auch Kapitel 2.4.1 bzw. 2.4.2). Dabei konnte im Rahmen dieser Untersuchungen festgestellt werden, dass eine Biogasproduktion von weniger als 10 $\frac{ml}{g}$ innerhalb der natürlichen Streuung von Inokulum und Standardsubstrat liegt. Da jedoch der Mittelwert von Inokulum und Standardsubstrat für die Berechnung der Biogasmenge abgezogen wird, kann es aufgrund der natürlichen Schwankung des Gesamtgasertrages bei der Berechnung der Biopolymerbiogasproduktion bei kleinen Messwerten auch zu scheinbaren Minuswerten kommen. Von einer Hemmung der Biogasproduktion kann jedoch ebenfalls erst ab einem Negativwert von ca. 10 $\frac{ml}{g}$ Biogas, also der bereits beschriebenen natürlichen Streuung von Inokulum und Standardsubstrat, gesprochen werden.

4.1.1.1 Überprüfung der generellen Vergärbarkeit und Biogasproduktion

In einer ersten Voruntersuchung wurde mittels ORGA-Test die generelle Möglichkeit der Biogasproduktion aus Biopolymeren überprüft. Dabei wurde festgestellt, dass die erste Auswahl an Biopolymeren eine leichte Biogasproduktion zeigt und somit eine generelle Verstoffwechselbarkeit dieser Werkstoffe möglich ist. Verglichen mit den berechneten Erträgen fielen diese gemessenen Ergebnisse jedoch sehr gering aus. Daher wurden in den weiteren Untersuchungen nach einer Möglichkeit gesucht, diesen Gasertrag zu steigern.

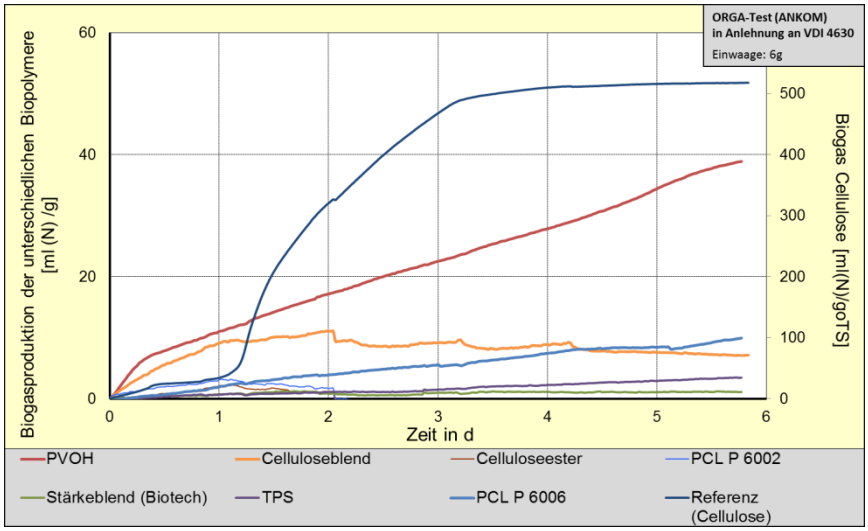


Abbildung 4–1: Mesophile Biogasproduktion einiger ausgewählter Biopolymere (Referenz: reine Cellulose)

Zudem zeigten bereits hier die Ergebnisse der Untersuchung der beiden PCL-Typen sehr unterschiedliche Ergebnisse. Daher wurde für diese beiden Proben neben der Analyse der Molmassenverteilung (vgl. Abbildung 4–3) auch eine Untersuchung mittels DSC vorgenommen (Abbildung 4–2), um durch ggf. unterschiedliche thermische Charakteristika Hinweise auf das unterschiedliche Verhalten bei der anaeroben Verstoffwechslung zu bekommen. Eine vergrößerte Darstellung dieser Kurven ist dem Anhang zu entnehmen (vgl. im Anhang Kapitel B.2).

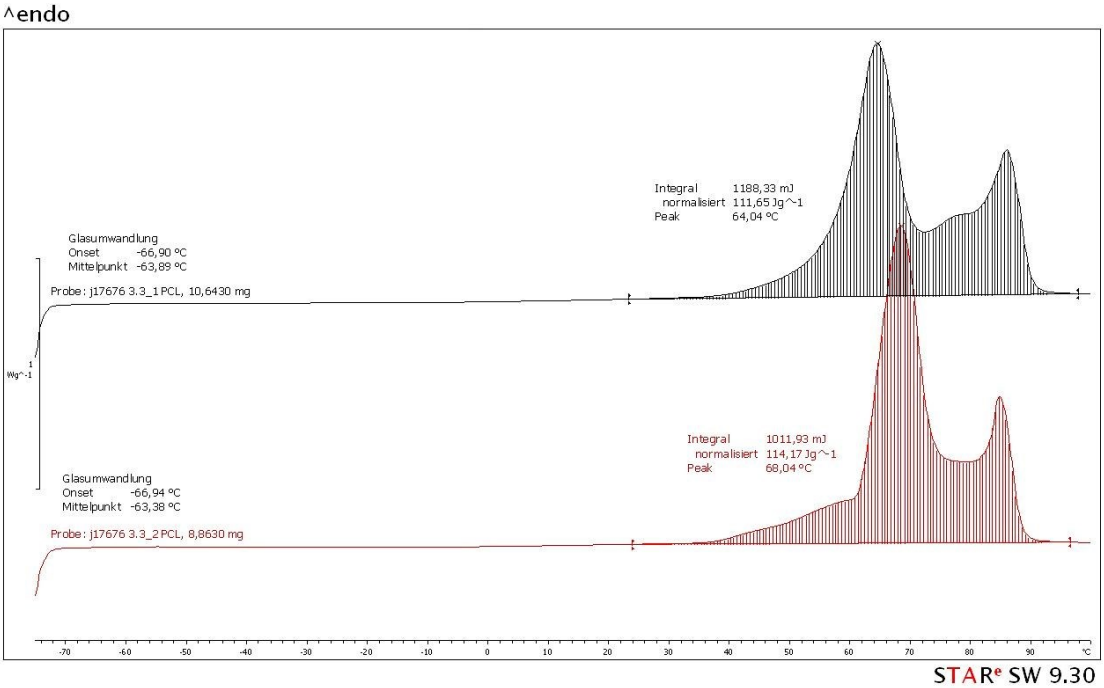


Abbildung 4–2: Kalorisches Verhalten von PCL (P 6002 (oben); P 6006 (unten))

Während anhand der thermoanalytischen Untersuchung kaum Unterschiede zwischen den beiden PCL-Typen festgestellt werden konnten (vergleichbare Glasübergangspunkte und Schmelzbereiche), zeigt die Untersuchung mittels GPC eine deutliche Abweichung der beiden Materialien: So zeigen die beiden Molmassenverteilungskurven der untersuchten PCL-Typen nicht nur Unterschiede in der Höhe der Molmassenmittelwerte, sondern auch in der Form ihrer Verteilung. Während das PCL Caprowax P 6002 eine vergleichbar normale Verteilungskurve zeigt, ist der Typ Caprowax P 6006 deutlich enger verteilt, auch wenn hier ebenfalls leicht ausgeprägtes Bereiche im hoch- bzw. niedermolekularen Bereich zu erkennen sind. Somit kann anhand dieser Kurve darauf geschlossen werden, dass bei dem letztgenannten PCL-Typ eine besonders gleichmäßige Molekülkettenlänge vorliegt, die das anaerobe Abbauverhalten beeinflusst.

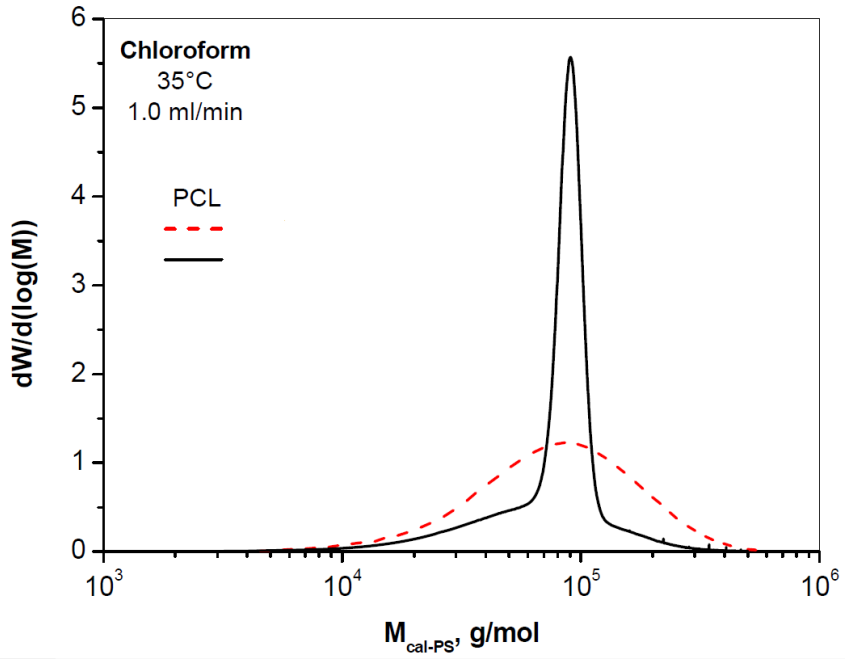


Abbildung 4–3: Molmassenverteilung der untersuchten PCL-Typen

Da die Untersuchung mittels ORGA-Test keine direkte Aussage über die tatsächliche Biogasproduktion macht, sondern ausschließlich erste Hinweise auf die anaerobe Verstoffwechselbarkeit gibt, wird parallel zu diesen Untersuchungen ein Batch-Versuch mittels GRW-Test durchgeführt (siehe hierzu auch Kapitel 4.2.1). Zudem wurde – wie oben bereits angedeutet – mit der gleichen Auswahl an Biopolymeren zuzüglich PLA und Celluloseregenerat eine Vorbehandlung der Werkstoffe vorgenommen, um die Biogasproduktion dieser Werkstoffe zu steigern.

4.1.1.2 Überprüfung der Wirksamkeit von Vorbehandlungen

Bei der Überprüfung der Wirksamkeit der jeweiligen Vorbehandlungen erfolgte für eine Gegenüberstellung der jeweiligen Biogasproduktion sowohl eine Vergärung der vorbehandelten als auch der unbehandelten Substrate. Um die Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse zu gewährleisten, wird bei allen Untersuchungen das gleiche mesophile Inokulum einer regionalen Biogasanlage verwendet.

4.1.1.2.1 Thermische Vorbehandlung

Die thermische Vorbehandlung im Rahmen dieser Untersuchungen erfolgte angelehnt an die Hygienisierungsverordnung von Substraten tierischen Ursprungs oder Lebensmitteln (vgl. auch Kapitel 2.4.1). Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 4-2 aufgeführt und in Abbildung 4–5 sowie Abbildung 4–4 dargestellt.

Laufzeit 8 Tage	**Biogas** $\left[\frac{ml\,(N)}{g}\right]$	
	ohne thermische Vorbehandlung	**mit thermischer Vorbehandlung (1 Stunde, 70 °C)**
PVOH Mowiol 5-88	39	42
PCL Caprowax P 6002	28	20
PCL Caprowax P 6006	14	20
PLA PLA 3051 D	28	5
Cellulosregenerat NatureFlex 30NE	508	539
Celluloseester Biocellat 6V-30-S Natur T1807	25	20
thermoplastische Stärke (TPS) Bioplast GF 106/02	14	13
Celluloseblend Biograde C 7500 CL	36	29

Tabelle 4-2: Biogasproduktion ausgewählter Biopolymere mit und ohne thermische Vorbehandlung

Diese zeigen, dass in den meisten Fällen eine thermische Vorbehandlung eher zu einer Abnahme des Biogasertrages verschiedener Biopolymeren führt. So kann ausschließlich bei PVOH und Celluloseregenerat von einem leichten Anstieg des Gasertrages nach der thermischen Behandlung gesprochen werden.

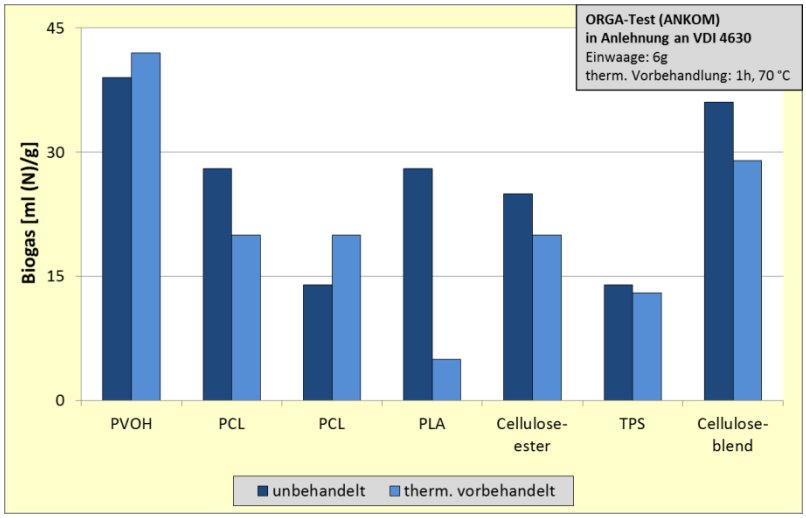


Abbildung 4–4: Biogasproduktion ausgewählter Biopolymere mit und ohne thermische Vorbehandlung

Um die besonders starke Biogasproduktion von Celluloseregenerat zu veranschaulichen ohne die Darstellung der anderen Biopolymere zu unübersichtlich werden zu lassen, soll sie in einer gesonderten Graphik gezeigt werden. Dabei liegt generell die Verstoffwechslung dieses als Folie vorliegenden Werkstoffes bei über 52 % der errechneten Menge und kann durch die thermische Vorbehandlung noch verbessert werden (55,57 %).

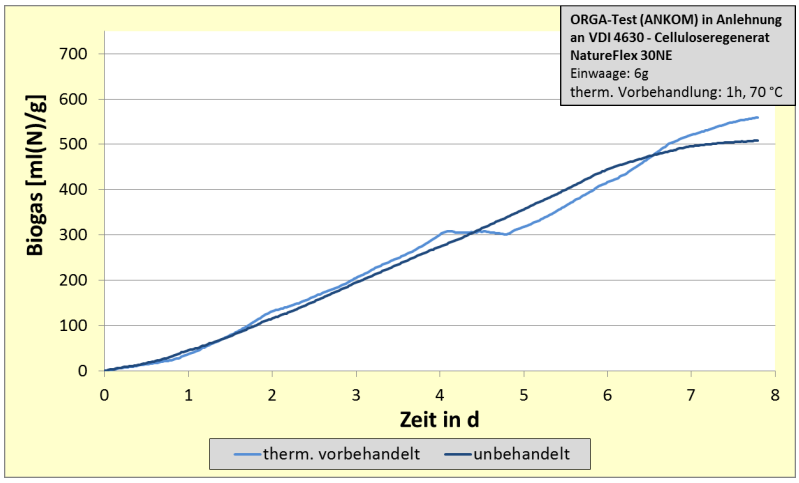


Abbildung 4–5: Biogasproduktion von Celluloseregenerat mit und ohne thermische Vorbehandlung

Dabei zeigen sich auch in der Übersichtsgraphik die beiden untersuchten PCL-Typen sehr unterschiedlich: So scheint bei einer der beiden PCL-Proben eine Vorbehandlung zu einer Steigerung des Biogasertrags führen. Da jedoch nur eine der beiden PCL-Proben von diesem Effekt betroffen ist, lässt auch dies auf Unterschiede dieser beiden Proben untereinander schließen. So kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Vorbehandlungstemperatur von 70 °C beide Proben einem beginnenden Schmelzprozess ausgesetzt sind (> 64 °C vgl. auch Tabelle 2-2 in Kapitel 2.1.2.1.2). Da jedoch diese bei dem Typ P 6006 auch aufgrund der differierenden Molekulargewichtsverteilung etwas höher

ausfällt (68 °C) kann davon ausgegangen werden, dass es zu einer leichten Verkürzung der Ketten und noch keinem vollständigen Schmelzen kommt, so dass dadurch eine leichtere Verstoffwechselbarkeit dieses Typs mit einer höheren Gasproduktion begründet ist. Somit kommt es hier zu der erwünschten Reaktion, die mit der thermischen Vorbehandlung erreicht werden sollte.

Alle weiteren Proben hingegen zeigen entweder Reaktionen, die innerhalb der natürlichen Streuung des bereits oben erwähnten Gasertrags von Inokulums und Standardsubstrat liegen, oder eine deutliche Abnahme der Werte. Am deutlichsten ist diese nach einer thermischen Vorbehandlung von PLA zu erkennen. Hier kann davon ausgegangen werden, dass die Vorbehandlung zu einer Nachkristallisation des Materials führt, die eine anaerobe Verstoffwechslung erschwert.

4.1.1.2.2 Mechanische Vorbehandlung

Neben der thermischen Vorbehandlung erfolgte auch eine mechanische Vorbehandlung der Werkstoffe. Dazu wurden die gleichen Werkstoffe wie bei der thermischen Vorbehandlung genutzt, wobei ausschließlich eine Untersuchung der Werkstoffe erfolgte, die als Granulat vorliegen. Somit findet an dieser Stelle keine Untersuchung der Cellulose-basierten Werkstoffe statt. Um PLA allerdings, als derzeit mengenmäßig wichtigstes Biopolymer, genauer zu untersuchen, wurden mehrere PLA-Typen überprüft und zudem eine Unterscheidung zwischen amorphen und kristallinen Zustand vorgenommen. Dazu wurden die nach der Extrusion amorph vorliegenden PLAs einer Nachkristallisation mittels Tempern (4 h, 80 °C) unterzogen. Da vermehrt auch PLA-Blends Einsatz finden, wurden von diesen ebenfalls zwei Typen zusätzlich untersucht. Zudem wurde auf eine gleichmäßige Zerkleinerung der unterschiedlichen Werkstoffe geachtet, um einen Einfluss einer Mahlung und damit der spezifischen Oberfläche auf den Biogasertrag analysieren zu können. Granulate haben dabei mit einer Größe zwischen 3 - 4 mm eine relativ gleichmäßige Größe, so dass die Größe keinen Einfluss auf den Biogasertrag hat. Um dies bei der Zerkleinerung auch zu gewährleisten wurde auch hier auf eine isomorphe Größe der gemahlenen Werkstoffe geachtet und während der Mahlung ein Sieb der Maschenweite von 1 mm verwendet (vgl. auch Kapitel 2.4.1).

Als mesophiles Impfmaterial konnten im Rahmen dieser Untersuchungen dabei nicht die Mikroorganismen der gleichen regionalen Biogasanlage wie bei den bereits durchgeführten Untersuchungen zur thermischen Vorbehandlung verwendet werden, da dieses Inokulum zeitlich bedingt nicht mehr zur Verfügung stand. Daher kommt es im Vergleich zu bereits durchgeführten Untersuchungen zu Unterschieden in der Laufzeit und den Ergebnissen bei den bereits untersuchten Biopolymeren. Die Resultate sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Laufzeit 6-9 Tage		Biogas $\left[\frac{ml\,(N)}{g}\right]$	
		ohne mechanische Vorbehandlung	mit mechanischer Vorbehandlung
PVOH Mowiol 5-88		30,9	27
PLA PLA 3001 D	amorph	-1,2	-3,4
	kristallin	-2,4	-7,3
PLA PLA 3251 D	amorph	-0,3	-2
	kristallin	2,5	4,2
PLA PLA 4032 D		-1,1	4,3
PLA PLA 4060 D		-7,1	1,7
thermoplastische Stärke (TPS) Bioplast GF 106/02		2,6	13,3
Stärkeblend Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)		7,5	36,8
PLA-Blend BASF Ecovio C2224		-3,5	2,1
PLA-Blend FKuR Bio-Flex F 1130		-6	-0,1

Tabelle 4-3: Biogasproduktion ausgewählter Biopolymere mit und ohne mechanischer Vorbehandlung

Bei der Auswertung der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass bei den meisten Proben scheinbar keine Biogasproduktion erfolgt, da der Gasertrag im Bereich der natürlichen Streuung von Inokulum und Standardsubstrat liegt. Dies betrifft vor allem die ausschließlich als Polyester vorliegenden Werkstoffe, wie die unterschiedlichen PLA-Typen sowie die PLA-Blends. Bei diesen Werkstoffen liegt der Gasertrag bei nahezu Null und sinkt teilweise sogar in den negativen Bereich ab.

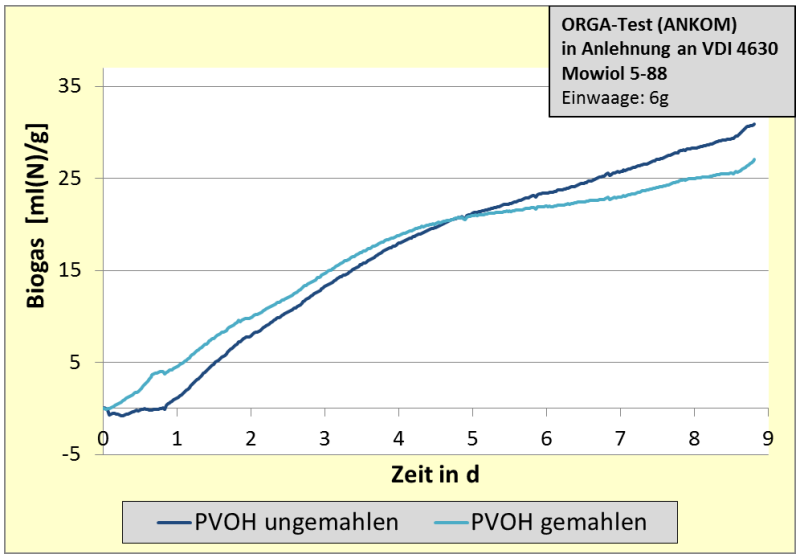


Abbildung 4–6: Biogasproduktion des PVOH mit und ohne mech. Vorbehandlung

Da die Ergebnisse teilweise von den vorherigen Ergebnissen abweichen, insbesondere von den Ergebnissen der thermischen Vorbehandlung, bei denen teilweise ein guter Biogasertrag festgestellt werden konnte, ist von einem geringen Einfluss der unterschiedlichen Inokulen auf die Biogasproduktion auszugehen. Jedoch kommt es bei einigen, wenigen Proben zu einer deutlichen Biogasproduktion. Allerdings ist diese geringer als in den vorherigen Untersuchungen mit anderen Inokulen.

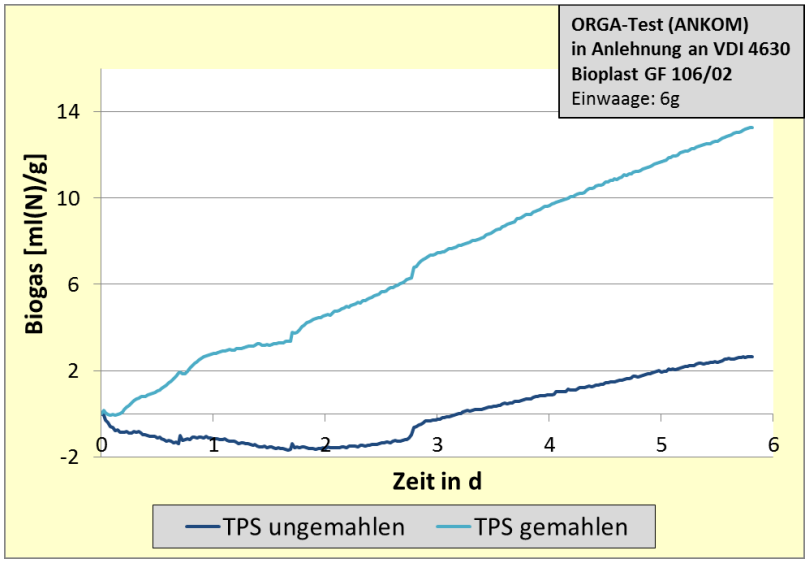


Abbildung 4–7: Biogasproduktion von TPS mit und ohne mech. Vorbehandlung

Generell kann daher gesagt werden, dass mit dem in diesen Untersuchungen verwendeten Inokulum weniger Biogas aus den Biopolymeren verstoffwechselt werden kann. Die Schwankungen von PVOH können dabei nicht unbedingt auf die Zerkleinerung des Werkstoffes zurückgeführt werden, sondern allenfalls auf die Schwankung des Gesamtgasertrages (Abbildung 4–6). Dagegen sind die deutlichen Steigerungen von thermoplastischer Stärke (Abbildung 4–7) und Stärkeblend eindeutig auf die mechanische Vorbehandlung zurückzuführen. So vergrößert eine Zerkleinerung der Werkstoffe die Angriffsfläche, so dass eine Zersetzung den Mikroorganismen erleichtert wird.

4.1.1.3 Überprüfung des Einflusses verschiedener PLA-Typen sowie beim Einsatz von Enzymen

Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Verstoffwechslung von PLA gelegt. Für dieses Material ist eine anaerobe Verstoffwechslung aufgrund seiner hohen Präsenz im Markt und damit verbunden einem breitgefächerten Einsatz im Verpackungsbereich besonders sinnvoll. Da allerdings in den bisher durchgeführten Untersuchungen nur eine sehr geringe Biogasproduktion festgestellt werden konnte, wurde für diesen Werkstoff in weiterführenden Untersuchungen sowohl der Einfluss von Enzymen als auch der Einfluss der unterschiedlichen PLA-Typen selbst im mesophilen Inokulum überprüft

4.1.1.3.1 Einsatz von Enzymen

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Behandlung mit Enzymen der Biogasertrag nicht gesteigert werden kann. Alle Werte liegen weiterhin im natürlichen Bereich der Streuung von Inokulum und Standardsubstrat. Dabei liegen die Werte nicht annähernd bei einem als Biogasproduktion zu wertenden Gasertrag. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Laufzeit 8 Tage		**Biogas** $\left[\frac{ml\,(N)}{g}\right]$	
		Verstoffwechslung ohne Enzyme	**Verstoffwechslung mit Enzyme**
PLA PLA 3001 D	amorph	-1,2	1
	kristallin	-2,4	-2,1
PLA PLA 3251 D	amorph	-0,3	1,7
	kristallin	2,5	4,7
PLA PLA 4032 D		-1,1	-6,7
PLA PLA 4060 D		-7,1	-4,2

Tabelle 4-4: Biogasproduktion ausgewählter PLAs: Verstoffwechslung mit und ohne Enzyme

Durch die Zugabe von Enzymen ist dabei keine deutliche Veränderung des Gasertrages festzustellen. Daher kann bei der Untersuchungsbewertung vernachlässigt werden, dass hier das etwas schwächer verstoffwechselnde Inokulum verwendet wurde. Ähnlich der Betrachtung der mechanischen Vorbehandlung kann hier kein Unterschied zwischen amorphen und kristallinen Proben festgestellt werden.

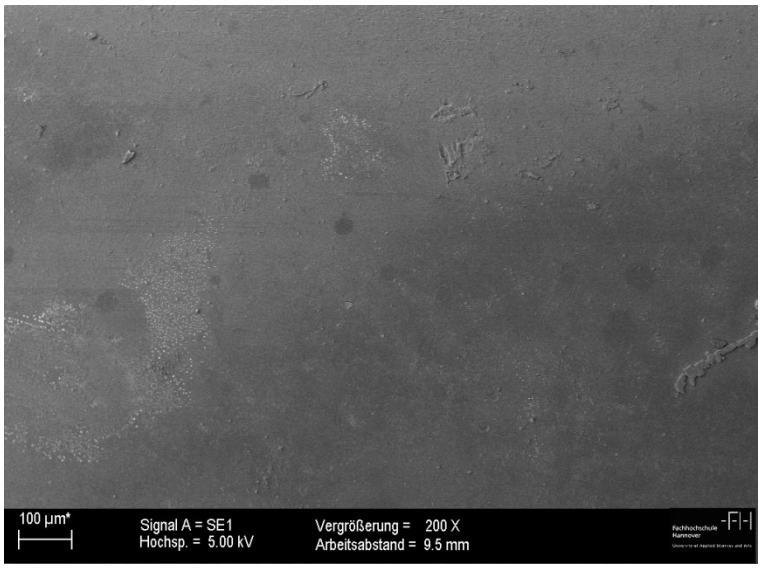


Abbildung 4–8: REM-Aufnahme von PLA 3251 D (kristallin), nach der Verstoffwechslung ohne Enzyme

Um eine zusätzliche Einschätzung des Einflusses der eingesetzten Enzyme auf die PLAs zu bekommen, wurde desweitern eine optische Untersuchung der vergärten Granulate mittels REM vorgenommen. Dazu wurden sowohl die Werkstoffe nach ihrer Vergärung mit und ohne Enzymzusatz einer Beurteilung unterzogen. Dabei wurde festgestellt, dass die Oberfläche der mit Enzymen verstoffwechselten PLAs leichte optische Veränderungen im Gegensatz zu den ohne Enzym verstoffwechselten Werkstoffen aufweisen, die beispielhaft am PLA 3251 D (kristallin) bei einer 200fachen Vergrößerung der Oberfläche dargestellt sein soll (Abbildung 4–8 und Abbildung 4–9).

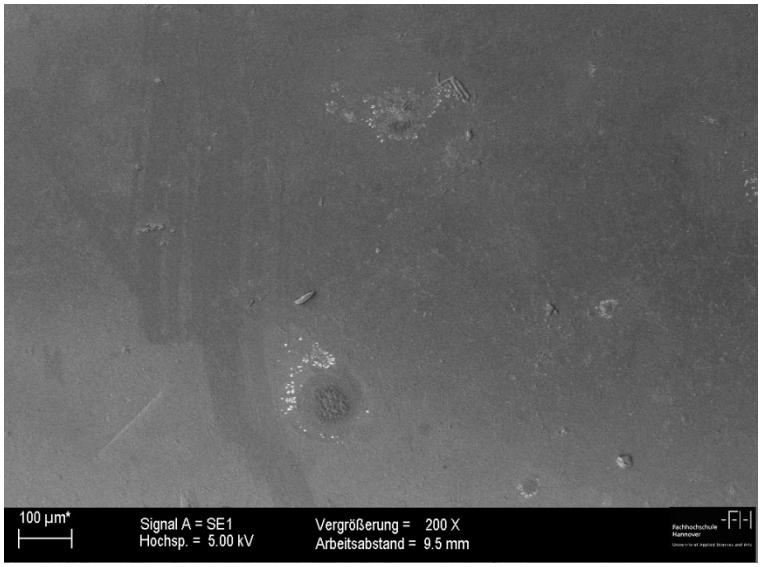


Abbildung 4–9: REM-Aufnahme von PLA 3251 D (kristallin), nach der Verstoffwechslung mit Enzyme

Während die Oberfläche des im unbehandelten Impfschlamm vergärten Materials nur wenige und kleine Unebenheiten aufweist, zeigt die Oberfläche des mit Enzymen verstoffwechselten PLAs hingegen kreisförmige Unebenheiten eines Umfanges von ca. 90 µm, die von einer Art „Vorhof“ (Durchmesser ca. 170 µm) umgeben sind. Dieser Vorhof weist am Rand weiße Ablagerungen auf. Diese sind nur vereinzelt bei den ohne Enzym verstoffwechselten Werkstoffen zu erkennen. Darüber hinaus scheinen die mit Enzym verstoffwechselten Werkstoffe von einem leichten Film überzogen zu sein, auf den durch die unterschiedlichen Grauabstufungen der Oberfläche geschlossen werden kann. Die beschriebenen Unterschiede zwischen den Oberflächen sind allerdings nur schwach ausgeprägt.

4.1.1.3.2 Einfluss unterschiedlicher PLA-Typen

Mit einem weiteren Inokulum wurde der Einfluss der unterschiedlichen PLA-Typen selbst untersucht. Dazu wurden die verschiedenen PLA-Typen anhand der Herstellerangaben chemisch kategorisiert. Dabei sollten die Einflüsse des mittleren Molekulargewichtes (in Da) und D-Anteils (in %), sowie eines typischen Additives, das bereits durch den Hersteller zugeführt wurde, untersucht werden.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Werte untereinander zu gewährleisten, wurden neben dem gleichen Inokulum auch auf einen einheitlichen Zustand der PLA-Typen geachtet. So wurden zur anaeroben Verstoffwechslung ausschließlich Werkstoffe im amorphen Zustand genutzt, die sich generell etwas besser zur Verstoffwechslung eignen (siehe auch Kapitel 4.1.1.2.1 bzw. 4.1.2). Tabelle 4-5 zeigt den ermittelten Gasertrag sowie die zu vergleichenden Einflussparameter. In den folgenden Graphiken hingegen erfolgt der Vergleich der jeweiligen Parameter untereinander.

Laufzeit 8 Tage	**zu vergleichende Einflussparameter**			**Biogas** $\left[\frac{ml\,(N)}{g}\right]$
	Molekular-gewicht [Da]	**Weichmacher**	**D-Anteil [%]**	
PLA PLA 3001 D	112.775	mit	1,4	-1,9
PLA PLA 3251 D	86.606	mit	4,15	-2,1
PLA PLA 4032 D	214.337	ohne	1,4	6,4
PLA PLA 4060 D	215.094	ohne	12	10,8

Tabelle 4-5: Biogasproduktion ausgewählter PLAs sowie zu vergleichender Einflussparameter (Einwaage 6 g)

Generell zeigen die Werte fast ausschließlich Gaserträge im Bereich der Streuung von Inokulum und Standardsubstrat. Lediglich der Wert des PLA 4060 D zeigt einen Wert etwas über den als Grenze geltenden 10 $\frac{ml}{g}$. Dennoch sollen an dieser Stelle die ermittelten Gaserträge verglichen werden, um tendenziell zu beurteilen, ob und in wieweit die Parameter auf den Gasertrag Einfluss nehmen.

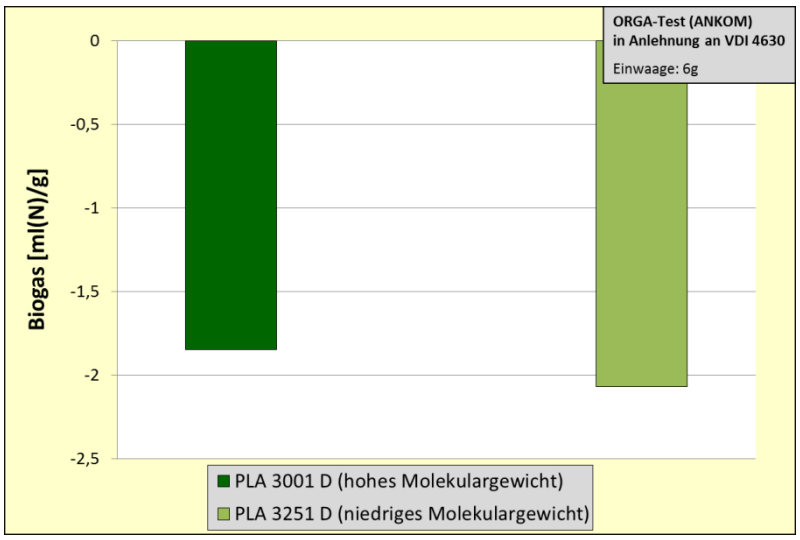


Abbildung 4–10: Vergleich von PLA mit einem hohen und einem niedrigen Molekulargewicht

Hierbei wurde festgestellt, dass ein Einfluss des Molekulargewichtes und damit der Kettenlänge quasi keinen Einfluss auf die Biogasproduktion hat. Die zu vergleichenden PLAs weisen zwar scheinbar eine leichte Abnahme der bereits negativen Biogasproduktion bei einem hohen Molekulargewicht auf, diese ist jedoch ausschließlich auf die Schwankung des Inokulums und Standardsubstartes zurückzuführen (Abbildung 4–10).

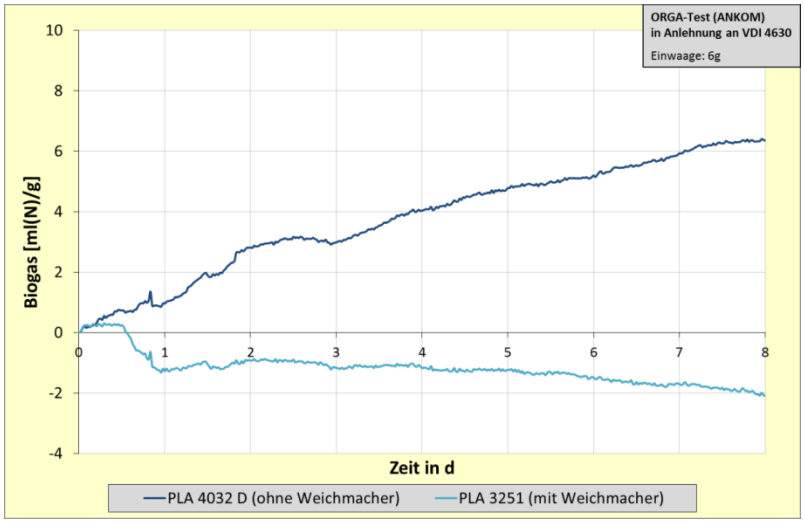


Abbildung 4–11: Vergleich von PLA mit und ohne Weichmacheranteil

Deutlicher scheint ein Unterschied bei der Betrachtung des Weichmachers als beeinflussender Parameter hervorzustechen: Hierbei konnte scheinbar eine Verbesserung des Gasertrages ohne das Additiv festgestellt werden. Während die Probe mit der Zugabe des Weichmachers eine negative Biogasproduktion aufweist, erfolgt ohne die Zugabe eine leichte Biogasproduktion mit 6,4 $\frac{ml}{g}$ (Abbildung 4–11). Allerdings sind die Werte ausschließlich auf die Inokulumsschwankungen zurückzuführen.

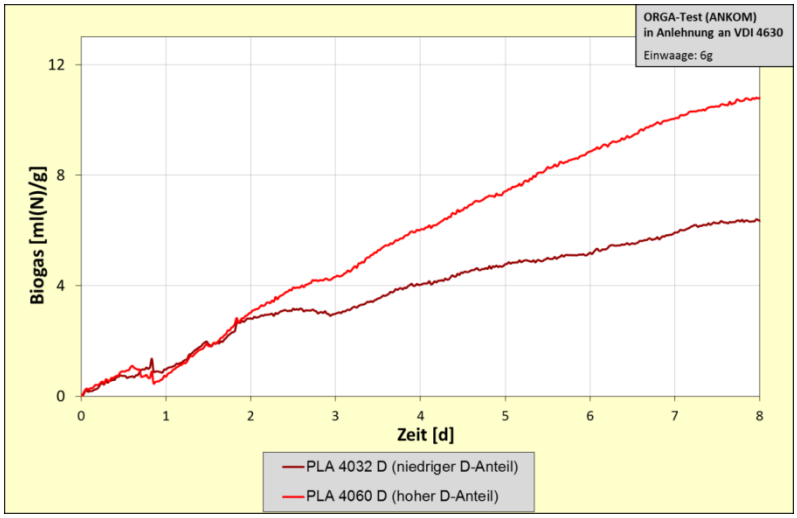


Abbildung 4–12: Vergleich von PLA mit einem hohen und einem niedrigen D-Anteil

Der deutlichste Unterschied ist bei der Beurteilung des D-Anteils im PLA als Parameter zu erkennen. Hierbei zeigt sich bei einem D-Gehalt von 12 % eine Steigerung des Gasertrages auf bis zu 10,8 $\frac{ml}{g}$ (Abbildung 4–12). Dieser Wert liegt jedoch ebenfalls dicht im Bereich der Streuung des Inokulums.

Um den Einfluss des D-Anteils zusätzlich zu überprüfen, wurde von diesen Proben ebenfalls eine Untersuchung der Oberfläche nach der Verstoffwechslung mittels REM vorgenommen.

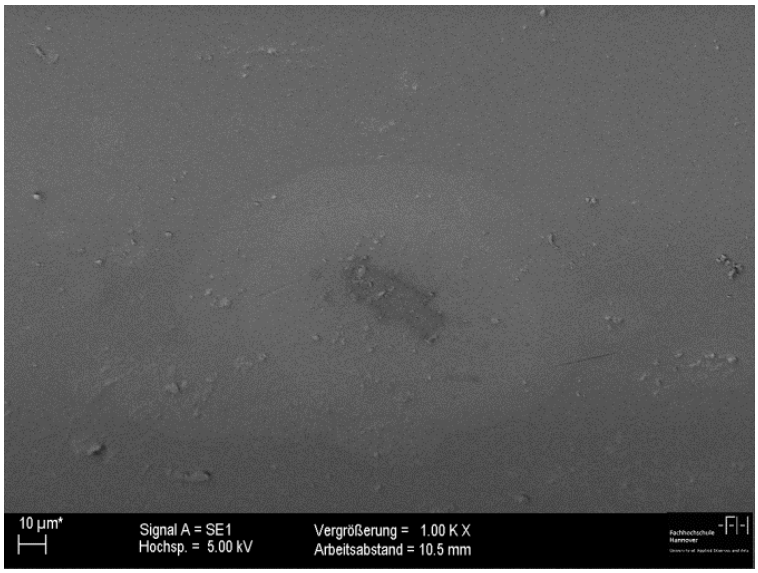


Abbildung 4–13: REM-Aufnahme: PLA 4032 D mit geringem D-Anteil nach der Verstoffwechslung

Der Vergleich der 1.000fach vergrößerten Oberflächen zeigte dabei eine leichte Veränderung und geringfügige Unterschiede zwischen den beiden PLA-Typen.

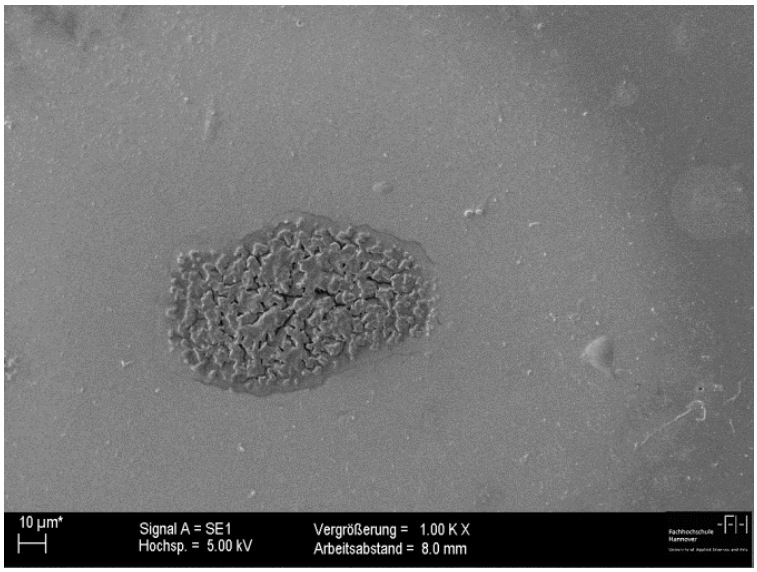


Abbildung 4–14: REM-Aufnahme: PLA 4060 D mit hohem D-Anteil nach der Verstoffwechslung

Während die Oberfläche des PLA mit niedrigem D-Anteil nur kleine, ovale Unregelmäßigkeiten zeigt, sind auf der des Werkstoffes mit hohem D-Anteil recht große, kreisförmige Unebenheiten eines Umfanges von ca. 100 µm zu erkennen, in deren Zentrum eine leichte Abbaureaktion durch eine Versprödung der Oberfläche zu erkennen ist. Auch hier sind die kreisförmigen Unebenheiten von dem weiter oben schon beschriebenen „Vorhof" umgegeben. Die weißen Ablagerungen hingegen, die bei dem Einsatz von Enzymen deutlich zu erkennen waren, sind nur vereinzelt zu sehen.

4.1.1.4 Überprüfung der Wirksamkeit von Parameterveränderungen

Da die mesophilen Inokulen der verschiedenen regionalen Biogasanlagen einen geringen Einfluss auf den Biogasertrag zeigten, wurde eine Untersuchung mit im Grundansatz verschiedenen Mikroorganismen vorgenommen. Dazu wurden dieselben Biopolymertypen verwendet, wie auch in der Untersuchung zur mechanischen Vorbehandlung. Als Inokulum wurden dabei sowohl ein mesophiles als auch ein thermophiles Impfmaterial eingesetzt. Um die Ertragswerte in der folgenden Tabelle besser vergleichen zu können, wird der Biogasertrag beider Varianten nach erstmaligen Erreichen des Abbruchkriteriums (vgl. auch Kapitel 2.4.2.1) der mesophilen Probe aufgeführt.

Laufzeit 6-10 Tage		**Biogas** $\left[\frac{ml\,(N)}{g}\right]$	
		mesophile Verstoffwechslung	**thermophile Verstoffwechslung**
PVOH Mowiol 5-88		30,9	92,7 Endwert nach 11 Tagen: 106,3
PLA PLA 3001 D	amorph	-1,2	28,9
	kristallin	-2,4	22,1
PLA PLA 3251 D	amorph	-0,3	30,4
	kristallin	2,5	37,1
PLA PLA 4032 D		-1,1	33,1
PLA PLA 4060 D		-7,1	59,9 Endwert nach 29 Tagen: 569,5
thermoplastische Stärke (TPS) Bioplast GF 106/02		2,6	24,9 Endwert nach 11 Tagen: 35,5
Stärkeblend Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)		3,7	31,4
PLA-Blend BASF Ecovio C2224		-3,5	18
PLA-Blend FKuR Bio-Flex F 1130		-6	16,5

Tabelle 4-6: Biogasproduktion ausgewählter Biopolymere: Vergleich mesophiles und thermophiles Inokulum (alle Werte nach Ende der mesophilen Messung)

In drei Fällen jedoch – bei den Proben mit dem größten Unterschied in den Gaserträgen der beiden Inokulen – wurden die thermophilen Untersuchungen bis zum Erreichen des eigenen Abbruchkriteriums weitergeführt und dargestellt.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Biogaserträge ergibt, dass durch den Einsatz des thermophilen Inokulums die Gasproduktion fast aller untersuchten Biopolymere in hohem Maße gesteigert werden kann. Alle Werkstoffe – auch die, die mit mesophilem Inokulum keinen Gasertrag zeigen – weisen mit dem thermophilen Impfstamm eine deutliche Biogasproduktion auf. Besonders deutlich tritt dieser Effekt bei den unterschiedlichen PLA-Typen auf: Zeigen die ausgewählten Typen mit einem mesophilen Inokulum regulär keinen Biogasertrag, zeigt sich bei der Vergärung mit einem thermophilen Inokulum bei allen Proben eine signifikante Biogasproduktion.

Am deutlichsten zeigt sich dies beim PLA 4060 D. Hier wird das Abbruchkriterium der mesophilen Probe nach gut 9,5 Tagen erreicht und zeigt mit -7,1 $\frac{ml}{g}$ einen deutlich negativen Wert auf. Nach dieser Zeit liegt der Biogasertrag der thermophilen Probe bereits bei 59,9 $\frac{ml}{g}$. Da hier das Abbruchkriterium des thermophilen Inokulum noch nicht erreicht war, wurde bei dieser Probe die Vergärung weitergeführt. Erst nach 29 Tagen konnte keine signifikante Steigerung der Biogasproduktion mehr festgestellt werden. Zu diesem Zeitpunkt waren jedoch schon 569,5 $\frac{ml}{g}$ Biogas produziert (vgl. auch Abbildung 4–15); das entspricht 56,11 % des berechneten Biogasertrages (vgl. auch Tabelle 4-1).

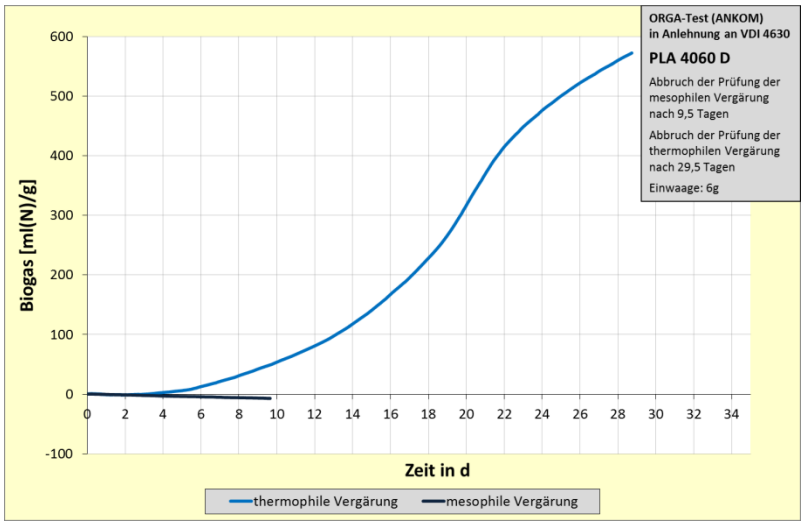


Abbildung 4–15: Biogasproduktion von PLA 4060 D: Vergleich mesophile und thermophile Verstoffwechslung

Auch Biopolymere, die bereits mit mesophilen Mikroorganismen eine geringe anaerobe Vergärung zeigen (bspw. unter Zuhilfenahme der mechanischen Vorbehandlung), steigern den Gasertrag mit einem thermophilen Inokulum. Allerdings sind hier die Steigerungen nicht so deutlich wie bei PLA:

Liegt bei der mesophilen Vergärung der Gasertrag am Ende der Untersuchung der thermoplastischen Stärke bei nur 2,6 $\frac{ml}{g}$ Biogas, beträgt er bei einem Einsatz von thermophilen Mikroorganismen bei Erreichen des Abbruchkriteriums nach 11 Tagen bei 35,5 $\frac{ml}{g}$. Das sind zwar lediglich 2,96 % des berechneten Biogasertrages (Abbildung 4–16), allerdings deutlich mehr als im mesophilen Inokulum.

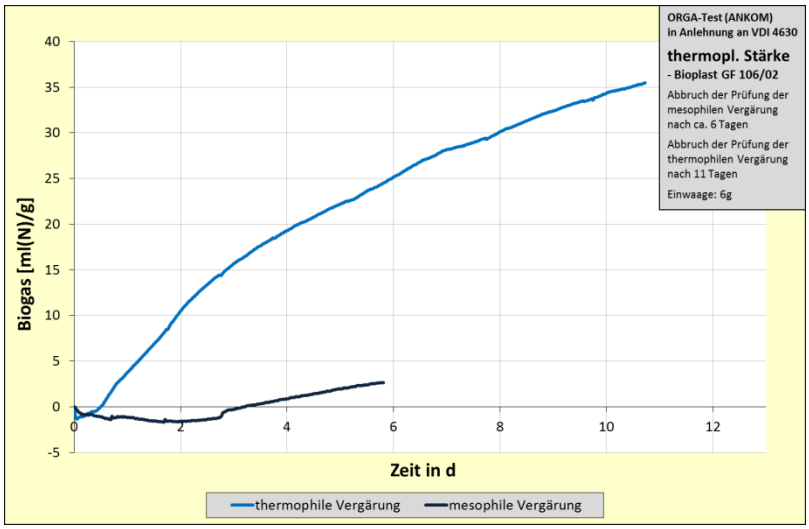


Abbildung 4–16: Biogasproduktion von TPS: Vergleich mesophile und thermophile Verstoffwechslung

Bei PVOH kann hier am Ende der Untersuchung 9,72 % (30,9 $\frac{ml}{g}$ mit mesophilen Inokulum bzw. 106,3 $\frac{ml}{g}$ nach ebenfalls 11 Tagen bei thermophiler Vergärung) des berechneten Gasertrages gemessen werden (Abbildung 4–17).

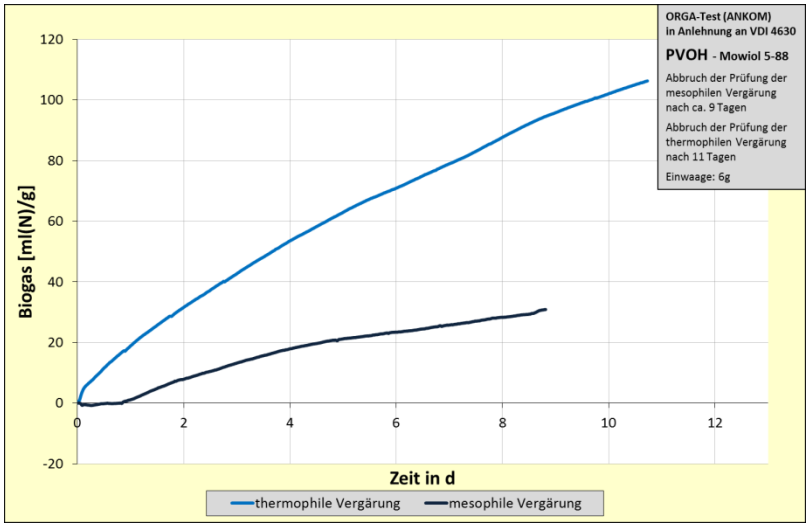


Abbildung 4–17: Biogasproduktion von PVOH: Vergleich mesophile und thermophile Verstoffwechslung

4.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der Untersuchungen mittels ORGA-Test konnte festgestellt werden, dass fast alle kompostierbaren Biopolymertypen eine generelle anaerobe Verstoffwechselbarkeit zulassen. Dabei verstoffwechseln die als Polyester vorliegenden Typen jedoch wesentlich schwerer als die thermoplastischer Stärke, Cellulosederivate bzw. deren Blends. Bei Letztgenannten ist dies auf die Heterogenität der Biopolymerblends zurückzuführen, die anstelle einer konvergenten Werkstoffmischung zu einem „morphologischen Mehrphasensystem“ (2) führen (Vergleiche hierzu auch Kapitel 1.2.4). Dieser Zustand erleichtert den Mikroorganismen die Zersetzung der diskontinuierlichen Phase (Stärke bzw. Cellulose) und ist maßgeblich für den Gasertrag. Dies wird durch eine mechanische Zerkleinerung zudem begünstigt. Derivate aus diesen Stoffen ähneln in ihrer chemischen Struktur sehr der ursprünglichen. Dies erhält eine gute Verstoffwechselbarkeit. Allerdings kann dabei nicht von der Anzahl der Heteroatome im Biopolymermolekül auf die Biogasproduktion geschlossen werden (vgl. auch Abbildung 4–18). Besonders deutlich zeigt sich diese gute Verstoffwechselbarkeit allerdings bei dem untersuchten Celluloseregenerat. Auch hier ist das gute Abbauverhalten hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass die chemische Struktur dieses Werkstoffes der der natürlichen vorkommenden Cellulose sehr ähnlich ist. Dabei begünstigt zudem das hohe Quellvermögen des Celluloseregenerates in wässrigen Medien die gute Verstoffwechselbarkeit, so dass mittels ORGA-Test bereits ein Abbau von über 50 % der berechneten Menge mit dem mesophilen Inokulum erfolgt.

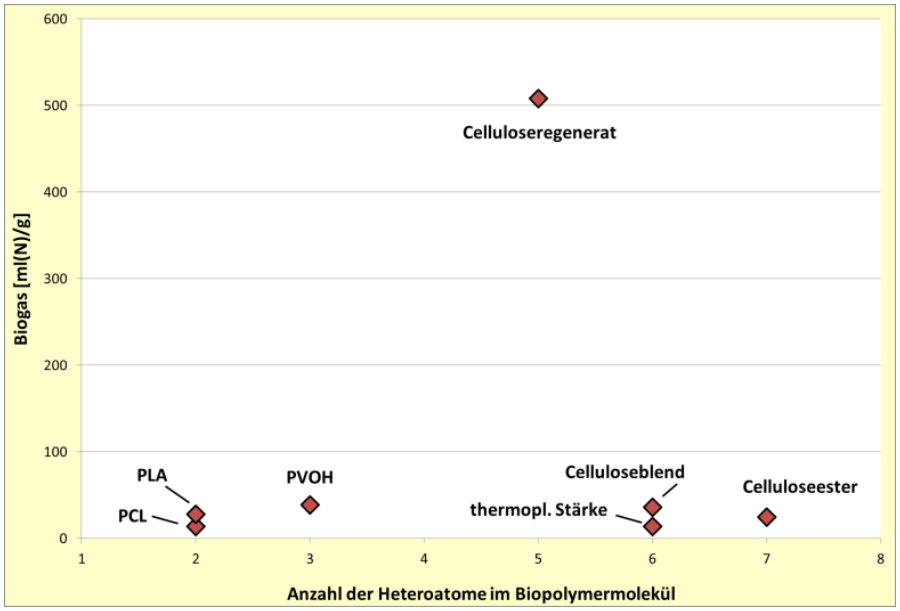


Abbildung 4–18: Biogasertrag verglichen mit der Heteroatomanzahl im Biopolymermolekül

Auch der Biogasertrag des PVOH ist auf das Vorhandensein des Wassers im Prozessmedium zurückzuführen. Dabei weist das synthetische Polyester eine vergleichsweise gute anaerobe Verstoffwechs-

lung auf, die durch die gute Wasserlöslichkeit des Werkstoffes begründet ist. Dabei erleichtert die Verkürzung der Ketten durch das wässrige Medium den Mikroorganismen die weitere Zersetzung der Moleküle, wobei eine Spaltung der Ketten anhand der Hetreroatome (in diesem Fall Sauerstoff, vergleiche dazu auch Abbildung 2–1) erfolgt. Neben der gemeinsamen Verstoffwechslungsbegünstigung der beiden Werkstoffe durch das wässrige Medium, kann zudem eine thermische Vorbehandlung die Biogaserträge beim Celluloseregenerat und PVOH noch weiter steigern. Dies lässt auf eine gewünschte, wenn auch nur leichte Degradation der Materialien durch die Temperatureinwirkung schließen.

Auch das synthetische Polyester PCL scheint in geringem Maße anaerob zu verstoffwechseln und damit Biogas zu erzeugen. Allerdings erzeugen die beiden untersuchten Typen unterschiedliche Mengen und zeigen darüber hinaus nach einer thermischen Vorbehandlung ein konträres Verhalten: So steigt nur bei dem PCL-Typ der Gasertrag nach der Vorbehandlung, der bei einer Vergärung ohne Vorbehandlung einen nur geringen Gasertrag zeigt (PCL P 6006). Dieser Umstand lässt darauf schließen, dass sich die beiden PCL-Typen durch den Polymerisationsgrad und/oder der Verteilung der Ester- und Methylgruppen (vgl. Kapitel 2.1.2.1.2) sowie potentiell zugeführten Additiven bzw. Blendkomponenten unterscheiden. Durch diese unterschiedlichen Beeinflussungsmöglichkeiten wird im Wesentlichen auf die Kristallinität des Werkstoffes eingewirkt, die einen deutlichen Einfluss auf die anaerobe Verstoffwechselbarkeit hat. Dabei gilt: Je höher die Kristallinität, desto schwieriger ist es für die Mikroorganismen, die Strukturen aufzubrechen und damit verstoffwechselbare Komponenten herauszulösen. Das ein Unterschied vorliegt zeigt dabei in aller Deutlichkeit die Untersuchung mittels GPC: So lassen die beiden untersuchten PCL-Typen nicht nur Unterschiede in der Höhe der Molmassenmittelwerte erkennen, sondern auch in der Form ihrer Verteilung. Somit kann anhand dieser Kurve darauf geschlossen werden, dass dies das anaerobe Abbauverhalten beeinflusst.

Allerdings zeigen die beiden untersuchten Typen kaum Unterschiede in der thermoanalytischen Untersuchung, auch wenn sich der Schmelzpunkt minimal verschiebt: So zeigen sich die charakteristischen Kennwerte jedoch an vergleichbaren Stellen. Das reine PCL zeichnet sich dabei durch vergleichsweise geringe zwischenmolekulare Wechselwirkungen aus, die eigentlich zu einer geringen Temperaturbeständigkeit und somit einer frühen Degradation der Molekülketten führen (2). Allerdings zeigt in den durchgeführten Untersuchungen nur eine der Proben nach einer Vorbehandlung bei 70 °C eine Steigerung des Biogasertrags. Daher kann hier davon ausgegangen werden, dass beide Proben einem beginnenden Schmelzprozess unterliegen (beide Materialien weisen einen sehr geringen Schmelzpunkt > 64 °C auf, vgl. auch Tabelle 2-2 in Kapitel 2.1.2.1.2). Da jedoch dieser bei PCL P 6006 etwas höher ausfällt (68 °C) kann davon ausgegangen werden, dass es hier bei der thermischen Vorbehandlung noch nicht zu einem vollständigen Schmelzen sondern lediglich zu einer leichten Verkürzung der Ketten und damit besseren Verstoffwechselbarkeit dieses Typs mit einer höheren

Gasproduktion kommt. Somit kommt es hier zu der erwünschten Reaktion, die mit dieser Art der Vorbehandlung erreicht werden sollte.

Tendenziell nimmt jedoch nach der thermischen Vorbehandlung der Biogasertrag der meisten untersuchten Biopolymere ab. Dies ist im Wesentlichen auf die beschriebene Nachkristallisation zurückzuführen, die schon bei geringen Temperaturen einsetzen kann. Besonders deutlich ist dieser Effekt beim untersuchten PLA zu erkennen: Liegt der Gasertrag ohne die thermische Vorbehandlung bei 28 $\frac{ml}{g}$, sinkt er nach der Behandlung auf einen Wert unter den relevanten von 10 $\frac{ml}{g}$. Dies ist begründet durch die geringe Glasübergangstemperatur des PLAs (55-65 °C), so dass schon bei sehr geringen Temperaturen eine Nachkristallisation erfolgt. Bei einer Vorbehandlungstemperatur von 70 °C für eine Stunde kommt es somit zu einer Steigerung des Kristallisationsgrades, der eine anaerobe Verstoffwechslung erschwert. Dieser Effekt ist in unterschiedlichen Abstufungen bei den meisten Polyestern zu beobachten und sogar – in etwas geringerem Maße – bei den untersuchten Blends festzustellen, deren zweite Komponente in den meisten Fällen ein Copolyester (z. B. PBAT) ist.

Neben der Untersuchung einer thermischen Vorbehandlung erfolgte zudem eine Überprüfung des Einflusses der spezifischen Oberfläche. Dabei konnte ausschließlich auf die als Granulat vorliegenden Werkstoffe zurückgegriffen werden, so dass keine Untersuchung der cellulosebasierten Werkstoffe erfolgte. Hierbei konnte festgestellt werden, dass trotz der gleichmäßigen Zerkleinerung der Granulate bei den meisten Werkstoffen (hauptsächlich Biopolymer-Polyester) keine Steigerung der Gaserträge erfolgt. Auch die Auswertung der unterschiedlichen PLA-Typen, die sowohl amorph als auch kristallin vorlagen, zeigte keine nennenswerten Unterschiede, auch wenn tendenziell ein geringerer Gasertrag bei den kristallinen Werkstoffen festgestellt werden konnte. Dabei liegen jedoch alle Gaserträge im Bereich der natürlichen Schwankung von Inokulum und Standardsubstart. Lediglich die untersuchten stärkebasierenden Werkstoffe zeigen eine deutliche Zunahme der Biogasproduktion, die auf eine mechanische Vorbehandlung zurückzuführen ist. Dies ist begründet durch die weiter oben beschriebene Heterogenität dieser Werkstoffe. So vergrößert eine Zerkleinerung der Werkstoffe die Angriffsfläche, so dass eine Zersetzung den Mikroorganismen erleichtert wird. Dieses Ergebnis ist auch für cellulosebasierte Werkstoffe zu erwarten. Daher kann für einige Werkstoffe eine Zerkleinerung bzw. mechanische Vorbehandlung zu einer Verbesserung des Biogasertrages führen. Allerdings bleibt im Rahmen dieser Arbeit unbeantwortet, ob eine noch größere Zerkleinerung bei diesen Werkstoffen zu einer Steigerung des Gasertrages führen könnte. Hierfür müsste jedoch betrachtet werden, dass die Korngröße bei den durchgeführten Untersuchungen mit ca. 1 mm bereits sehr gering ist und Zerkleinerungsanlagen kommerzieller Biogasanlangen das Substrat auf eine Größe von ca. 12 mm fraktalisieren. Somit scheint eine weitere Zerkleinerung als nicht sinnvoll.

Besonders intensiv erfolgte die Untersuchung der anaeroben Verstoffwechslung von PLA. Dabei konnte bei mesophilen Bedingungen festgestellt werden, dass ein Einsatz der in der Biogasproduktion üblichen Enzyme, nicht zu einer Erhöhung des PLA-Gasertrages führt. Auch wenn eine deutliche Veränderung der PLA-Oberfläche nach einer enzymunterstützten Vergärung zu erkennen ist, führt diese nicht zu einem Anstieg der Biogasproduktion. Dies lässt darauf schließen, dass zwar die Enzymzugabe die biochemischen Reaktionen der Mikroorganismen katalysiert, dadurch jedoch keine Spezialisierung des Inokulums auf das PLA erfolgt. Dies führt zu einer gleichbleibenden Abbaureaktion und – damit verbunden – Biogasproduktion.

Darüber hinaus wurden die Einflüsse der unterschiedlichen PLA-Typen betrachtet, die aufgrund der Typisierung oder Additivierung entstehen können. Neben dem Kristallisationsgrad, der bereits oben diskutiert wurde, wurden dabei vor allem das mittlere Molekulargewicht, der D-Anteil im Polymer und das Vorhandensein eines Weichmachers betrachtet. Hierbei konnte festgestellt werden, dass vor allem das Fehlen von Weichmachern und ein höherer D-Anteil scheinbar die Biogasproduktion begünstigt. Dabei führt ein zunehmender D-Anteil grundsätzlich eher zu einer Abnahme der Kristallinität und begünstigt damit die anaerobe Verstoffwechslung. Die Additivierung hingegen führt tendenziell zu einer Abnahme der Biogasproduktion. Da diese bereits vom Hersteller vorgenommen wird, kann dabei von einer sog. inneren Weichmachung (kovalente Bindung) ausgegangen werden. Dadurch kommt es zu einer Bildung von Seitenketten, die den Abstand zwischen den Molekülketten und damit ihre Beweglichkeit erhöht. Dies führt generell zu einer Abnahme der Glasübergangstemperatur und damit – im Falle des PLA – zu einer möglichen Nachkristallisation bei geringeren Temperaturen, die wiederum zu einer schlechteren anaeroben Verstoffwechslung führt. Somit kann tabellarisch für den Einfluss auf den Gasertrag von PLA generell zusammengefasst werden:

Eigenschaft	Veränderung des Gasertrages
Enzymzusatz	↔
zunehmendes Molekulargewicht	↔
Additivzusatz (hier: Weichmacher)	↓
zunehmender D-Anteil	↑

Tabelle 4-7: Veränderung des Gasertrages von PLA

Eine deutliche Steigerung des Gasertrages konnte erst mit dem Einsatz eines thermophilen Inokulums festgestellt werden.

Dieses wurde untersucht, da generell ein leichter Einfluss der verschiedenen mesophilen Inokulen bei der Biogasproduktion aller untersuchten Biopolymere festzustellen war. Hier konnte bei allen Werk-

stoffen eine deutliche Steigerung des Gasertrages festgestellt werden. Besonders eindrucksvoll erfolgte diese Erhöhung allerdings für PLA, das bis zu 56 % des berechneten Gasertrags verstoffwechselte. Diese Steigerung kann sowohl auf die unterschiedlichen Spezialisierungen der jeweiligen Inokulen als auch die höhere Verstoffwechslungstemperatur zurückgeführt werden. So kommt es bei der eingesetzten thermophilen Prozesstemperatur von 52 °C noch nicht zu einer Nachkristallisation von PLA, da laut Herstellerangabe der Glasübergangsbereich erst ab einer Temperatur von 55 °C beginnt. Diese 3 °C Unterschied reichen aus, um das Kristallisieren von PLA zu unterdrücken, wobei die hier genutzte Prozesstemperatur ausschließlich anhand des Inokulums ausgewählt und nicht in Hinblick auf die eingesetzten Biopolymere optimiert wurde. Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass sich bei höheren Temperaturen (verglichen mit den mesophilen Parametern) in geringem Maße die Molekülstrukturen der untersuchten Werkstoffe ausdehnen und somit eine Verkürzung der Ketten durch die Mikroorganismen respektive den anaeroben Abbau erleichtern.

4.2 GRW-Test

4.2.1 Ergebnisse der Untersuchungen

Da eine Untersuchung mittels GRW-Test aufwendiger als mittels ORGA-Test ist, wurden hier nicht alle Kleinversuche, die mittels ORGA-Test durchgeführt wurden, wiederholt. Stattdessen wurde die Auswahl der Voruntersuchungen erweitert und eine genauere Untersuchung der verschiedenen PLAs vorgenommen. Jedoch soll an dieser Stelle auch für die Untersuchung des GRW-Test zunächst die Ergebnisse der errechneten Biogasmengen dargestellt werden, die sowohl auf die tatsächliche Einwaage (2. Spalte von links) als auch je Gramm Substrat (2. Spalte von rechts) bezogen aufgeführt werden. Zudem erfolgt eine Angabe der nach Buswell zu erwartenden Methanproduktion in % .

Biopolymertyp	**errechnete Biogasproduktion** $\left[\frac{l}{300g_{Einwaage}}\right]$	**errechnete Biogasproduktion** $\left[\frac{ml}{g}\right]$	**davon Methan [%]**
PBS GS PLA AD92W	340,9	1.141,7	56
PVOH Mowiol 5-88	327,5	1.093,3	58
PCL Caprowax P 6002	385,8	1.296,7	62,5
PCL Caprowax P 6006	385,8	1.296,7	62,5
PLA PLA 3001 D	305,3	1.015	50
Celluloseester Biocellat 6V-30-S Natur T1807	298	978,3	50

Biopolymertyp	errechnete Biogasproduktion $\left[\frac{l}{300g_{Einwaage}}\right]$	errechnete Biogasproduktion $\left[\frac{ml}{g}\right]$	davon Methan [%]
Celluloseblend Biograde C 7500 CL	312,2 nur Celluloseanteil: 168,44	1.035 nur Celluloseanteil: 561,7	52 nur Celluloseanteil: 27
Stärkeblend Bioplast GS 2189	295,6 nur Stärkeanteil: 210,7	981,7 nur Stärkeanteil: 701,7	50 nur Stärkeanteil: 35,5
Stärkeblend Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)	419 nur Stärkeanteil: 153,4	1.406,7 nur Stärkeanteil: 513,3	52 nur Stärkeanteil: 18,5
Stärkeblend Mater-Bi NF01U	341,1 nur Stärkeanteil: 95,8	1.128,3 nur Stärkeanteil: 320	73 nur Stärkeanteil: 35
PLA-Blend FKuR Bio-Flex F 1130	421,1 nur PLA-Anteil: 49,6	1.211,7 nur PLA-Anteil: 165	54 nur PLA-Anteil: 7

Tabelle 4-8: Tabelle der mittels anaerobe Verstoffwechslung (GWR) untersuchten Biopolymere mit ihrem berechneten Biogasertrag

4.2.1.1 Überprüfung der generellen Vergärbarkeit und Biogasproduktion

In der ersten Voruntersuchung wurde mittels ORGA-Test die generelle Möglichkeit der Biogasproduktion aus verschiedenen Biopolymeren überprüft.

Laufzeit 32 Tage	Biogas $\left[\frac{ml\,(N)}{g}\right]$	
	Gesamtgasertrag	davon Methan
PBS GS PLA AD92W	9,8	1,7
PVOH Mowiol 5-88	37,1	21,8
PCL Caprowax P 6002	24,1	14
PCL Caprowax P 6006	35,4	10,3
PLA PLA 3001 D	10,7	6,1
Celluloseester Biocellat 6V-30-S Natur T1807	77,3	36,2
Celluloseblend Biograde C 7500 CL	59,1	31,4
Stärkeblend Bioplast GS 2189	15,5	7,2
Stärkeblend Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)	251	135,2
Stärkeblend Mater-Bi NF01U	49,3	29,5
PLA-Blend FKuR Bio-Flex F 1130	3,9	1,9

Tabelle 4-9: Tabelle der hier verwendeten Biopolymere mit ihrer genauen Bezeichnung, berechnete Biogasproduktion

Dabei konnte festgestellt werden, dass diese erste Auswahl an Biopolymeren eine leichte Biogasproduktion zeigt und somit eine generelle Verstoffwechselbarkeit dieser Werkstoffe möglich ist.

Diese Aussage konnte auch bei einer Untersuchung mittels GRW-Test nachgewiesen werden. Da hier zusätzlich auch eine Analyse der Gaszusammensetzung vorgenommen werden konnte, zeigt die folgende Tabelle (Tabelle 4-9) neben dem Gasertrag auch den darin enthaltenen Methananteil (beides in $\left[\frac{ml}{g}\right]$). Bei der Auswertung der Gaserträge wurde festgestellt, dass bei fast allen Biopolymeren eine deutliche Biogasproduktion erreicht werden kann. Lediglich bei PLA, PBS und dem ausgewählten PLA-Blend liegt sie im Bereich der natürlichen Streuung des eingesetzten Inokulums und beigefügten Standardsubstrats, die auch in diesen Untersuchungen bei 10 $\frac{ml}{g}$ liegt. Alle weiteren Biopolymerproben zeigen eine deutlichere Verstoffwechslung und damit auch einen höheren Gasertrag, als dies bei der Untersuchung mittels mesophilem Inokulum im Kleinversuch (ORGA-Test) festgestellt werden konnte. Dies ist auf das laut VDI festgelegte Inokulum zurückzuführen, dass im Rahmen der GWR-Tests aus einem unbehandelten Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage besteht (vgl. Kapitel 2.4.1). Generell ähneln dabei die hier ermittelten Werte den Ergebnissen der thermophilen Verstoffwechslung im ORGA-Test. So zeigt auch hier das Stärkeblend von Cereplast mit einem Biogasertrag von fast 49 % des berechneten Betrages den höchsten Biogasertrag. Die Methangehalte der unterschiedlichen Werkstoffe schwanken allerdings.

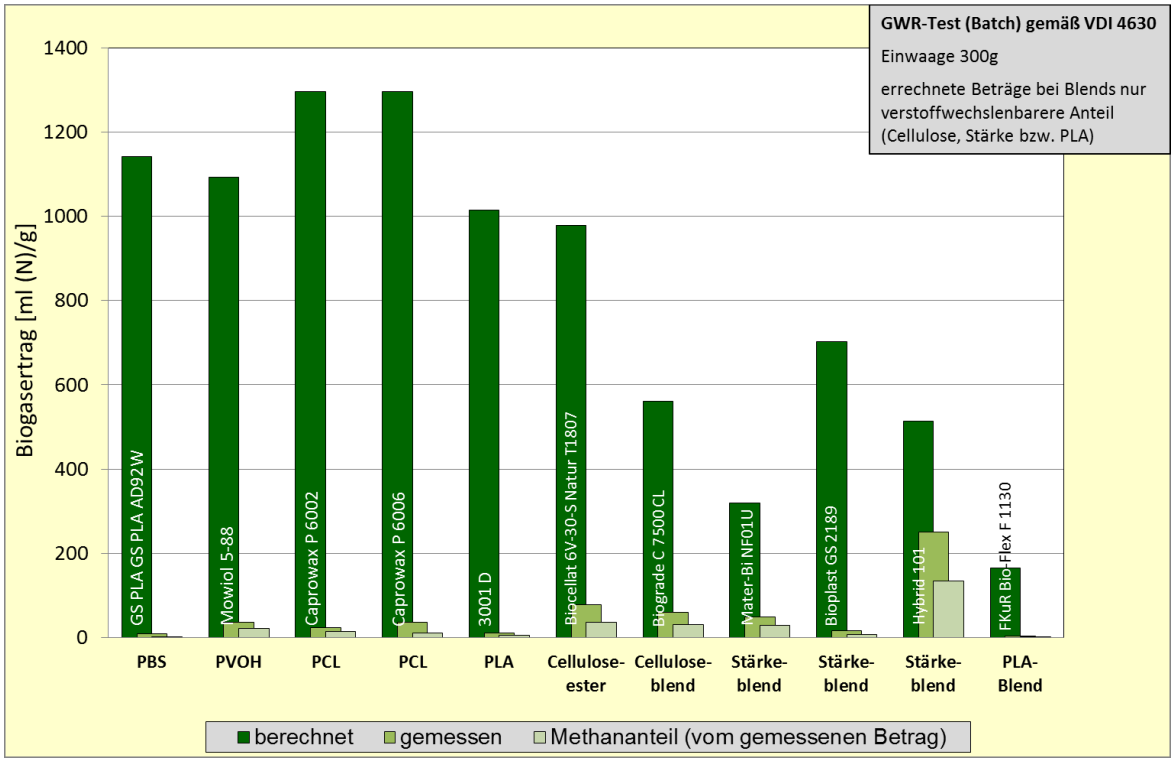


Abbildung 4–19: Biogasproduktion einiger ausgewählter Biopolymere

Abbildung 4–19 zeigt neben den ermittelten Werten auch die berechneten Ergebnissen (beide in $\frac{ml}{g}$). Dabei wird bei den untersuchten Blends lediglich der Wert der verstoffwechselbaren Komponente dargestellt. Die Graphik zeigt deutlich, dass auch hier – gemessen an den berechneten Ergebnissen – die Derivate aus Cellulose bzw. deren Blends sowie die Blends der Stärke den höchsten Gasertrag zeigen. Diese Werkstoffe haben zudem auch einen höheren Methananteil im Biogas. Zu diesen Werkstoffen mit einem hohen Methangehalt im Biogas gehört auch – trotz der geringen Gaserträge – PLA und PVOH.

4.2.1.2 Überprüfung der Vergärbarkeit von PLA

Da PLA auch in diesem Versuch eine nur sehr geringe Biogasproduktion zeigt, erfolgt auch mittels GRW-Test der Versuch einer Ertragssteigerung. In einem ersten Schritt wurde dazu die Einwaage unterschiedlicher PLA-Typen verdoppelt. Beträgt die Einwaage des Biopolymersubstrates gemäß VDI 4630 300 g (vgl. auch Kapitel 2.4.3.2), werden als Vergleich weitere Batch-Behälter mit dem gleichen Inokulum, Standardsubstrat und 600 g PLA befüllt und einer Vergärung unterzogen. Hiermit soll überprüft werden, ob durch diese Steigerung des Substrates und damit einem höheren Angebot an PLA eine Spezialisierung des Inokulums erfolgt. Diese kann zu einer gesteigerten Abbaureaktion und damit höheren Biogasproduktion führen. Die Tabelle 4-10 zeigt den Gasertrag der untersuchten PLA-Typen beider Einwaagen (300 g und 600 g), die zusätzlich sowohl im amorphen als auch im kristallinen Zustand untersucht wurden (vgl. Kapitel 4.1.1.2.2).

Laufzeit 32 Tage		**Biogas $\left[\frac{ml\,(N)}{g}\right]$**	
		300 g Einwaage	**600 g Einwaage**
PLA PLA 3001 D	amorph	7,5	7,8
	kristallin	6,1	9,0
PLA PLA 3251 D	amorph	7,3	10,6
	kristallin	5,4	6,1
PLA PLA 4032 D		5,5	3,4
PLA PLA 4060 D		4,8	4,1

Tabelle 4-10: Biogasproduktion von PLA: Vergleich 300 g Einwaage und 600 g Einwaage

Hierbei konnte festgestellt werden, dass generell alle Werte weiterhin unter dem Wert der natürlichen Streuung von Inokulum und Standardsubstrat liegen. Lediglich der Wert des amorphen PLA 3251 D zeigt bei einer verdoppelten Einwaage einen Wert etwas über den als Grenze geltenden 10 $\frac{ml}{g}$. Den-

noch sollen hier alle ermittelten Gaserträge verglichen werden, um tendenziell zu beurteilen, ob die Kristallinität der Werkstoffe bzw. eine erhöhte Einwaage Einfluss auf den Biogasertrag nehmen.

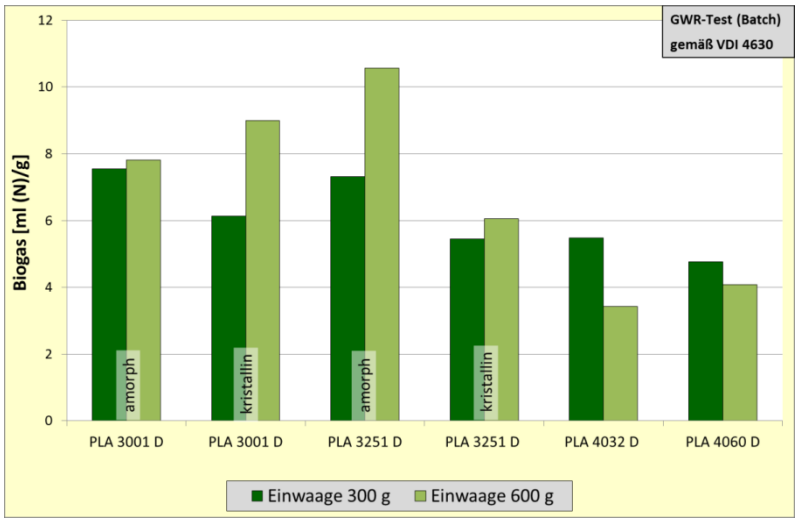


Abbildung 4–20: Biogasproduktion von PLA: Vergleich 300 g Einwaage und 600 g Einwaage

Die Auswertung der Ergebnisse ergibt, dass die kristallin vorliegenden Werkstoffe im Vergleich zu den amorphen einen geringeren Biogasertrag aufweisen. Allerdings lässt sich durch eine höhere Einwaage die Biogasproduktion der kristallinen PLAs teilweise deutlich steigern. Bei den amorphen PLAs hingegen kann durch die verdoppelte Einwaage nur beim PLA 3251 D eine evidente Steigerung erkannt werden. Alle weiteren amorphen Werkstoffe hingegen zeigen bei Substratverdoppelung eine Stagnation des Gasertrages bzw. eine Abnahme.

Laufzeit 32 Tage	**zu vergleichende Einflussparameter**			**Biogas** $\left[\frac{ml\,(N)}{g}\right]$ 300 g Einwaage
	Molekular-gewicht [Da]	**Weichmacher**	**D-Anteil [%]**	
PLA PLA 3001 D	112.775	mit	1,4	7,5
PLA PLA 3251 D	86.606	mit	4,15	7,3
PLA PLA 4032 D	214.337	ohne	1,4	5,5
PLA PLA 4060 D	215.094	ohne	12	4,8

Tabelle 4-11: Biogasproduktion ausgewählter PLAs sowie die zu vergleichenden Einflussparameter (Einwaage 300 g)

Anhand dieser gewonnenen Ergebnisse sollten – trotz der niedrigen, im Bereich der natürlichen Streuung liegenden Beträge – mittels GRW-Test auch die Einflüsse der unterschiedlichen PLA-Typen selbst auf den Biogasertrag untersucht werden. Dazu wurden korrespondierend zum ORGA-Test die

verschiedenen, amorphen PLA-Typen anhand der bereits oben erläuterten Herstellerangaben kategorisiert. Tabelle 4-11 zeigt den ermittelten Gasertrag bei der gemäß VDI 4630 korrekten Einwaage von 300 g sowie die zu vergleichenden Einflussparameter. In den folgenden Graphiken hingegen erfolgt – korrespondierend zu den Ergebnissen des ORGA-Tests – der Vergleich der jeweiligen Parameter untereinander.

Hierbei wurde festgestellt, dass ein Einfluss des Molekulargewichtes und damit der Kettenlänge auch anhand des GRW-Tests keinen Einfluss auf die Biogasproduktion hat. Deutlicher erscheint dagegen der Unterschied bei der Betrachtung des Weichmachers als beeinflussender Parameter. Hier konnte eine vermeintliche Verbesserung des Gasertrages mit dem Additiv und damit ein gegenteiliges Ergebnis zum ORGA-Test festgestellt werden. Während die Probe ohne die Zugabe des Weichmachers nur einen Betrag von 5,5 $\frac{ml}{g}$ Biogas aufweist, erfolgt bei Zusatz eine leichte Steigerung der Biogasproduktion auf 7,3 $\frac{ml}{g}$.

Ein ebenfalls konträres Ergebnis zeigt die Beurteilung des D-Anteileinflusses: Zeigte sich bei der Untersuchung mittels ORGA-Test bei einem D-Gehalt von 12 % eine Steigerung des Gasertrages auf bis zu 10,8 $\frac{ml}{g}$ gegenüber dem PLA mit einem Isomer-Anteil von nur 1,4 % (6,4 $\frac{ml}{g}$, siehe Abbildung 4–12), erscheint bei der Betrachtung der GRW-Ergebnisse ein geringer D-Anteil vorteilhafter für eine Biogasproduktion. So nimmt der Gasertrag bei dem hohen Isomer-Anteil um 0,7 $\frac{ml}{g}$ ab. Allerdings ist bei allen zu bewertenden Ergebnissen zu bedenken, dass alle ermittelten Biogaserträge deutlich unter dem Wert der natürlichen Streuung von Inokulum und Standardsubstrat liegen

4.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Auch anhand der Untersuchungen mittels GRW-Test konnte festgestellt werden, dass bei allen kompostierbaren Biopolymertypen eine anaerobe Verstoffwechselbarkeit grundsätzlich möglich ist. Auch hier ergaben die Untersuchungen, dass die als Polyester vorliegenden Typen etwas schwerer anaerob verstoffwechseln, als die Derivate aus Stärke und Cellulose bzw. deren Blends. Dies bestätigt die Aussagen der weiter oben geführten ORGA-Tests Diskussion.

Generell liegt bei einem Vergleich der Ergebnisse aus dem ORGA-Test und dem hier diskutierten Batch-Versuch mittels GRW-Test der Gasertrag in etwa im Bereich der Werte, die im ORGA-Test mit dem thermophilen Inokulum erreicht werden konnten. Dieses Verhalten ist jedoch auf die unterschiedlichen Inokulen zurückzuführen: So wurde für die ORGA-Tests ein Inokulum kommerzieller Biogasanlagen genutzt, während für die hier diskutierte Untersuchungen (GRW-Test) lt. VDI-Norm das Inokulum einer kommunalen Kläranlage verwendet wurde. Auch wenn allerdings die meisten Ergebnisse der GRW-Untersuchungen denen der thermophilen ORGA-Untersuchung ähneln, kann

hier nicht von einer höheren Verstoffwechslungstemperatur ausgegangen werden, da auch hier ausschließlich mit mesophilen Bedingungen verfahren wurde. Somit scheinen die meisten Biopolymere mit dem hier verwendeten Impfmaterial besser zu verstoffwechseln als mit einem Inokulum aus NawaRo-Biogasanlagen. Auf eine Untersuchung der Celluloseregenerate musste dabei aus mangelnder Materialverfügbarkeit verzichtet werden.

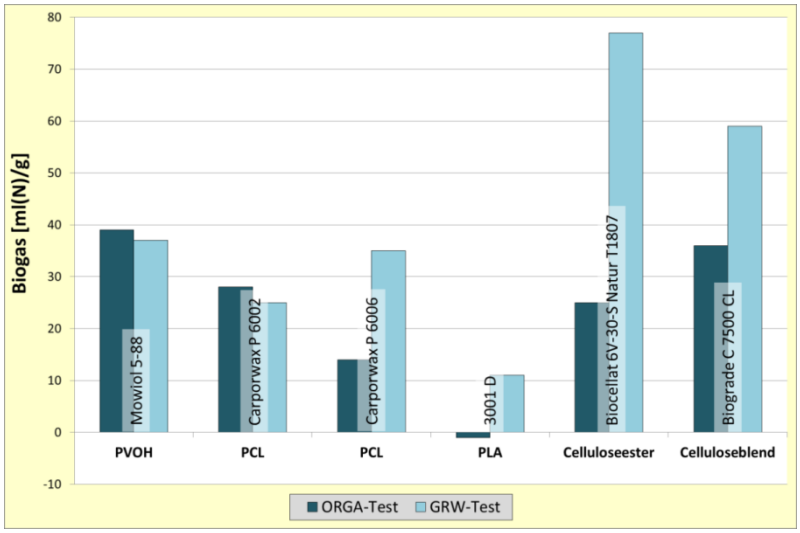


Abbildung 4–21: Vergleich der grundsätzlich verschiedenen Inokulen zum ORGA- bzw. GRW-Test

Die Ergebnisse zeigen, dass hier ebenfalls eine vergleichsweise gute Vergärbarkeit des PVOH festgestellt werden konnte. Somit scheint bewiesen, dass hier auch nach der Überführung in einen größeren Maßstab die Wasserlöslichkeit bestimmend für die anaerobe Verstoffwechslung bleibt. Auch das PCL scheint in den hier durchgeführten Batch-Versuchen in geringem Maße anaerob zu verstoffwechseln und damit Biogas zu erzeugen. Wie auch schon im ORGA-Test erzeugen dabei die zwei untersuchten Typen unterschiedliche Mengen – jedoch zeigen sie im GRW-Test gegenüber diesem Kleintest ein scheinbar konträres Verhalten: So zeigt hier der PCL-Typ einen höheren Gasertrag, der bei der Auswertung des mesophilen ORGA-Tests einen geringeren zeigte (PCL P 6006). Dies lässt darauf schließen, dass die mittels GPC festgestellte gleichmäßigere Molekülkettenlänge diesen Typs einen Abbau durch das hier verwendeten Inokulums der städtischen Kläranlage Rostock besser verstoffwechselt werden kann als dies mit dem der NawaRo-Biogasanlangen der Fall ist.

Darüber hinaus erfolgte eine Auswertung des Methangehaltes im Biogasertrag der verschiedenen Biopolymere. Hierbei konnte festgestellt werden, dass nur bedingt eine Methanproduktion im Rahmen der durch die Berechnung zu erwartenden Werte erfolgt. So liegen lediglich PVOH (58,7 %), Celluloseester (47 %) und das untersuchte Celluloseblend (53 %), sowie das Stärkeblend der Fa. Cereplast

(53 %) relativ genau im Rahmen der berechneten Menge (vgl. auch diese Werte mit Tabelle 4-8 und Tabelle 4-9). Außer PLA (57 %) und das Stärkeblend Mater Bi (60 %), bei denen ein höherer Wert als berechnet festgestellt werden konnte, zeigen die übrigen untersuchten Biopolymere einen geringeren Methangehalt als ermittelt. Dies lässt sowohl auf Schwankungen im eingesetzten Inokulum schließen, weist jedoch auch darauf hin, dass kein gleichmäßiger Abbau der verschiedenen Biopolymere erfolgte.

Die genauere Untersuchung der anaeroben Verstoffwechslung von PLA mittels GRW-Test, zeigte, dass eine Verdopplung der Einwaage und damit ein vermehrtes Angebot an verstoffwechselbarem Substrat nicht zu der deutlich gewünschten Erhöhung des PLA-Gasertrages führt. Dabei scheint, dass durch eine Erhöhung der Einwaage vor allem eine Gasertragssteigerung der kristallin vorliegenden Werkstoffe zu erzielen ist, deren Biogasproduktion ggü. der amorphen Proben tendenziell etwas geringer ist. Bei den amorphen PLAs hingegen konnte durch die verdoppelte Einwaage nur bei einem PLA (3251 D) eine deutliche Steigerung erkannt werden. Die beiden weiteren Werkstoffe hingegen zeigen bei Substraterhöhung eine Stagnation bzw. eine Abnahme des Gasertrages. Dieses nicht evidente Ergebnis ist hauptsächlich auf die Schwankungen von Inokulum und Standardsubstrat bzw. deren Streuung zurückzuführen. Zwar sind die ermittelten Werte scheinbar deutlich höher als die der in den ORGA-Tests gewonnenen, dennoch liegen sie im Bereich der als Streuung zu betrachteten Menge von 10 $\frac{ml}{g}$.

Damit sind auch die teilweise konträren Ergebnisse bei der Betrachtung der Einflüsse der unterschiedlichen PLA-Typen in den verschiedenen Versuchsreihen zu erklären, die scheinbar aufgrund der Typisierung oder Additivierung entstehen. Dabei wurden – aufgrund der erwartungsgemäß besseren Gaserträge – ausschließlich die Gaserträge der amorph vorliegenden Werkstoffe ausgewertet, die anhand der gemäß VDI 4630 korrekten Einwaage von 300 g ermittelt wurden. Hierbei wurde festgestellt, dass nur das auf das Molekulargewicht bezogene Kleinversuch-Ergebnis mittels ORGA-Test bestätigt werden kann. So konnte auch im Batch-Test kein Einfluss der Kettenlänge auf den Gasertrag festgestellt werden. Konträr zum Ergebnis des Kleinversuches hingegen zeigen sich die Vergleiche der mit und ohne Weichmacher belasteten Typen bzw. der PLAs mit hohen und niedrigen D-Isomer-Anteil. Kam es im ORGA-Test zu einer Abnahme des Gasertrages bei einem Weichmacherzusatz bzw. einem niedrigen Isomer-Anteil, nimmt im Batch-Versuch hier die Gasproduktion zu. Das schmälert zu einem gewissen Teil die folgerichtigen Schlüsse der geführten Diskussion zu den Ergebnissen der Kleinversuche. Allerdings muss hier explizit darauf hingewiesen werden, dass sowohl im Rahmen des ORGA-Tests als auch hier alle Ergebnisse im Rahmen der Streuung von Inokulum und Standartsubstrat liegen.

4.3 Untersuchung in der Bypass-Anlage einer kommerziellen Biogasanlage

4.3.1 Ergebnisse der Untersuchungen

Um den Abbau von Biopolymeren unter annähernd realen Bedingungen zu untersuchen wurden im Rahmen dieser Arbeit einige der auch oder nur als Folie vorliegenden Werkstoffe einer anaeroben Verstoffwechslung im Bypass-System einer konventionellen Biogasanlage unterzogen. Dabei wurde aus technischen Gründen nicht die Biogasproduktion sondern ausschließlich die Abbaureaktion der jeweiligen Biopolymerfolien, die sowohl durch einen Gewichtsverlust als auch anhand der optischen Veränderungen beurteilt wurde, untersucht. Anders als in den bisher ausgewerteten Untersuchungen mittels ORGA- bzw. GRW-Test erfolgte im Rahmen dieser Methode dazu ausschließlich eine materialspezifische und damit keine methodenspezifische Auswertung. Tabelle 4-12 zeigt zunächst den Gewichtsverlust der untersuchten Materialien nach der Entnahme aus dem wässrigen Medium und anschließender Trocknung.

Biopolymer (Folie)	**Hersteller**	**Handelsname**	**Ergebnisse**			
			Materialstärke [µm]		**Wasser-aufnahme** nach DIN EN ISO 62 **[%]**	**Gewichts-verlust nach Vergärung [%]**
			vor der Vergärung	nach der Vergärung		
Celluloseregenerate	Innovia Films Ltd.	NatureFlex 30NE	19	34	54,4	13,9
Stärkeblends	Novamont S.p.A.	Mater-Bi NF01U (Folie: NF803)	25	28	0,89	4,96
PLA-Blends	BASF SE	Ecovio F C2224	30	32	0	0
PLA-Blends	FKuR Kunststoff GmbH	Bio-Flex F 1130	25	30	0,3	1,1

Tabelle 4-12: Ausgewählte Untersuchungsergebnisse der Biopolymerfolien nach der Vergärung im Nebenstrom-Fermenter

Für die anschließende materialspezifische Beurteilung sind neben dem Gewichtsverlust jedoch auch die veränderte Materialstärke und die Wasseraufnahme der untersuchten Folien von Belang und daher ebenfalls in der Tabelle aufgeführt. Ähnlich der Untersuchungsergebnisse mittels ORGA-Test zeigte auch anhand dieser Untersuchung die Celluloseregeneratfolie – neben dem Stärkeblend, bei dem ebenfalls ein Gewichtsverlust und damit verbunden eine Abbaureaktion festgestellt werden konnte – den deutlichsten Abbau. Lediglich die Blends auf Basis von PLA wiesen nur einen sehr geringen bzw. keinen Abbau auf. Damit verhält sich das Ergebnis fast proportional zu der zuvor ermittelten Wasseraufnahme (vgl. Abbildung 4–22).

Noch deutlicher lassen sich die Unterschiede jedoch durch die materialspezifische Betrachtung herausstellen. Die weiterführende Auswertung der optischen Veränderung erfolgt anhand des jeweiligen Basismaterials (ohne Vergärung) sowie der Proben nach 30 Tagen im Fermenter. Zusätzlich dienen REM-Bilder der genauen Analyse der Oberflächenveränderung.

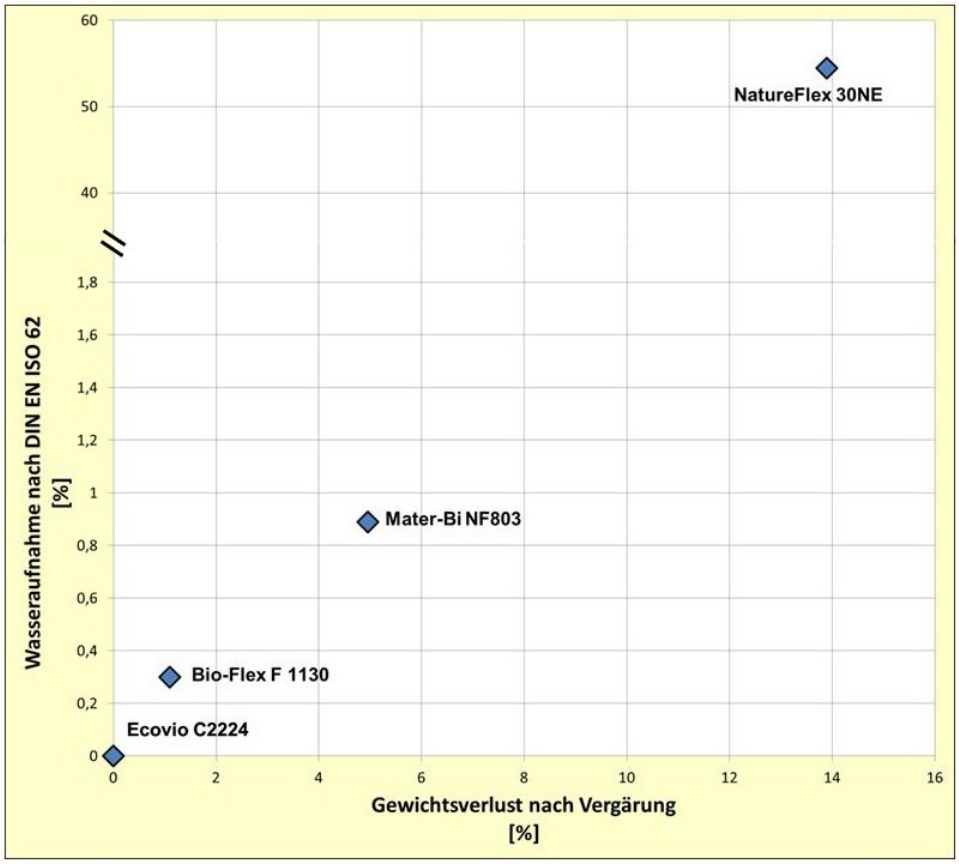


Abbildung 4–22: Gewichtsverlust der untersuchten Werkstoffe gemessen an ihrer Wasseraufnahme

4.3.1.1 Celluloseregenerat (NatureFlex NE30)

Bei der vorliegenden Folie aus Celluloseregenerat konnte im Rahmen der optischen Untersuchung eine starke Veränderung beobachtet werden. Neben einer deutlichen Schrumpfung des Materials gemessen an seiner Ausgangsgröße, ist vor allem auch eine deutliche Modifikation der Oberfläche zu betrachten. Hier konnten eindeutige Schlieren ausgemacht werden, die sich von der Folie leicht emporragen. Diese Erhebungen wirkten faserig, so dass die Folie einen leicht aufgerissen Eindruck hinterließ. Generell mutet das Material nach der Vergärung spröder an.

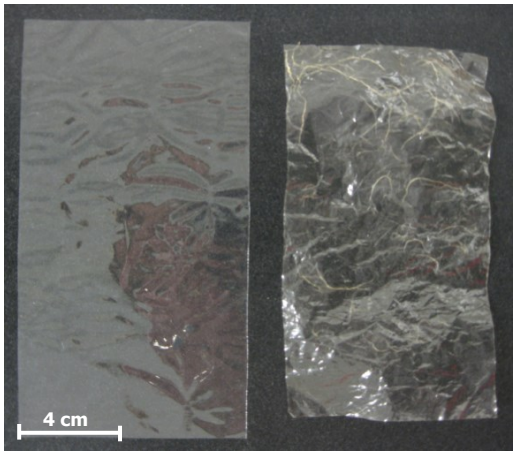


Abbildung 4–23: Optische Auswertung der Celluloseregeneratfolie (NatureFlex NE30); linke Seite: unbehandelte Probe; rechte Seite: 30 Tage vergärt

Die REM-Aufnahmen der Oberfläche bestätigen diesen ersten optischen Eindruck.

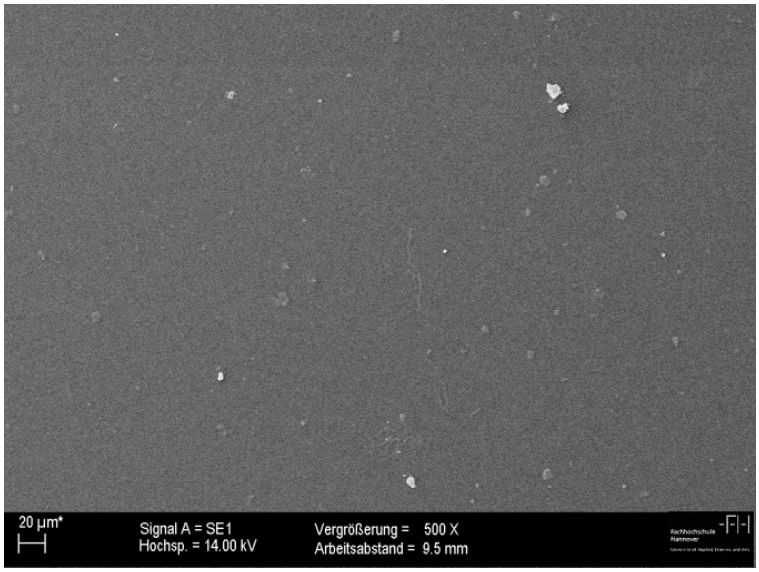


Abbildung 4–24: REM-Aufnahme der Oberfläche, unvergärt; Folienmitte

Die zuvor glatte Folie (vgl. Abbildung 4–24, die weißen Erhebungen konnten als Staubpartikel identifiziert werden) zeigt auch hier nach der Vergärung die herausgelösten, faserigen Strukturen (Abbildung 4–25). Weiterhin konnten punktförmige Unebenheiten ausgemacht werden, die vermutlich bei der Probenentnahme entstanden sind.

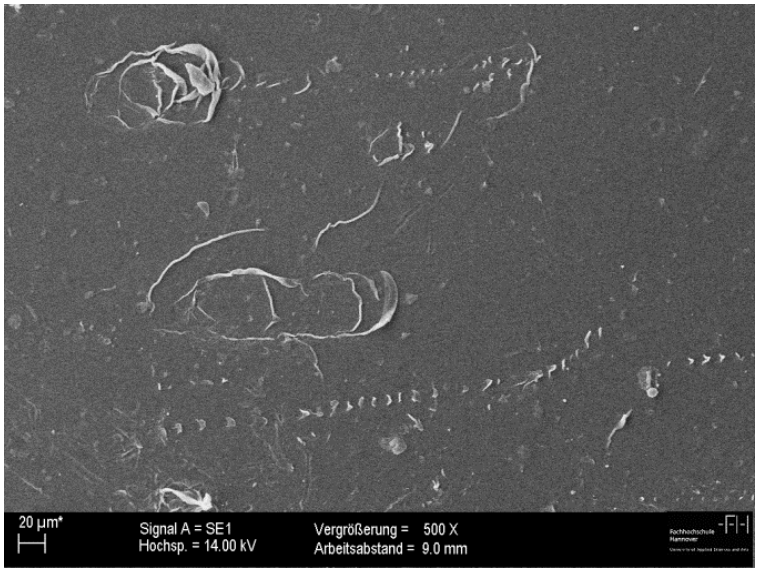


Abbildung 4–25: REM-Aufnahme der Oberfläche, nach der Vergärung; Folienmitte

Durch die Betrachtung des Folienrandes konnte festgestellt werden, dass es sich bei den erhabenen, faserförmigen Strukturen um eine sich ablösende Schicht handelt (Abbildung 4–26).

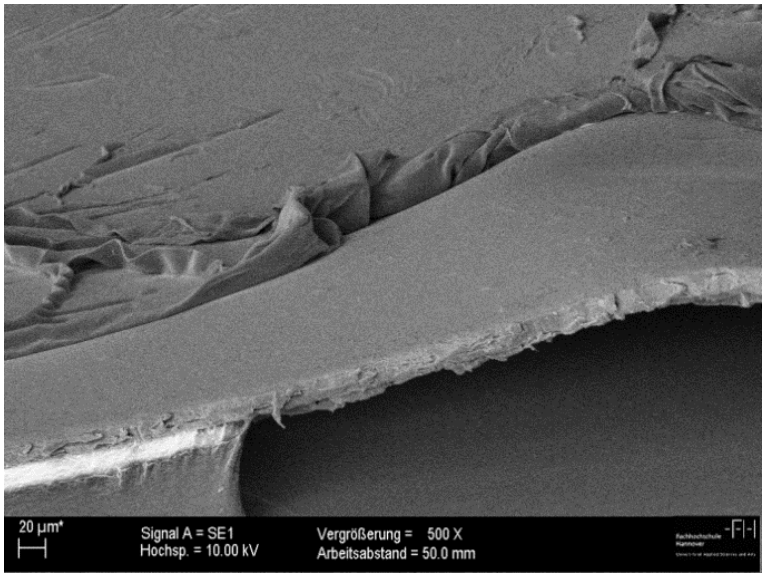


Abbildung 4–26: REM-Aufnahme des Folienrandes, nach der Vergärung; gekippt

Die Randaufnahme zeigt die innen liegende Matrix der Folie, wobei sich auf der Oberseite besagte Schicht ablöst. Hierbei handelt es sich scheinbar um die Heißsiegelschicht aus Harz, über die die Folie laut Herstellerangabe verfügt (vgl. auch Kapitel 2.1.2.4.2). Allerdings verläuft das Aufschieben der Schicht nicht gleichmäßig.

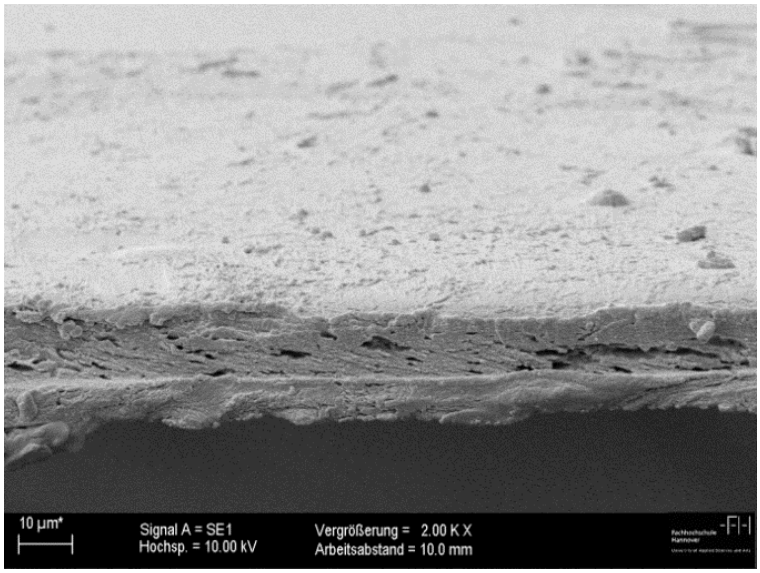


Abbildung 4–27: REM-Aufnahme des Folienrandes, nach der Vergärung; Querschnitt

Die Matrix selbst zeigt bei einer höheren Vergrößerung im Folienquerschnitt eine sehr poröse Struktur (Abbildung 4–27). Diese Gefügestruktur erklärt die hohe Materialstärkenzunahme der Folie (vgl. auch Tabelle 4-12) und kann auf das Quellverhalten der Folie zurückgeführt werden. Da die Heißsiegelschicht durch die zusätzliche Ebene zu einer Versteifung bei gleichzeitiger Duktilität führt, kommt es durch den Verlust der Schicht zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften, speziell einer Versprödung des Materials nach der Vergärung. Diese Versprödung wird zudem durch die poröse Struktur des Matrixmaterials durch die nach der Quellung entstandenen Luftlöcher begünstigt. Anhand dieser Löcher und der teilweise abgelösten Heißsiegelschicht kann auch auf die Gewichtsabnahme geschlossen werden: So ist davon auszugehen, dass aufgrund der starken Quellung Mikroorganismen in das Innere der Folie eingedrungen und einen Abbauprozess eingeleitet haben.

4.3.1.2 Stärkeblend (Mater-Bi NF803)

Auch wenn die Maße der Stärkeblend-Folie nach der Vergärung erhalten bleiben, ließen sich bei der Betrachtung des vergärten Materials und – damit verbunden – dem Vergleich mit dem Ursprungsmaterial deutliche Veränderungen feststellen (vgl. Abbildung 4–28).

So zeigt die Folie eine deutliche Verfärbung, die auf im Gärsubstrat enthaltene Gerbstoffe zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus zeigt sich auch hier das vergärte Material etwas spröder und rauer, als die unvergärte Probe. Die deutlich sichtbaren Knicke sind der Probenplatzierung im In-Sacco-Beutel und der späteren Entnahme der Folien geschuldet.

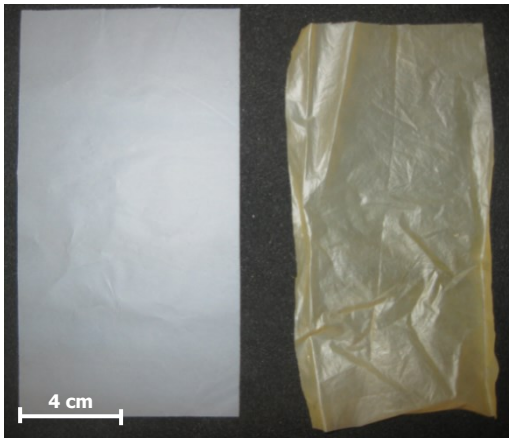


Abbildung 4–28: Stärkeblendfolie (Mater-Bi NF803); linke Seite: unbehandelte Probe; rechte Seite: 30 Tage vergärt

Anhand der Untersuchung der Oberfläche mittels REM konnten weitere Veränderungen festgestellt werden: So sind anhand der unbehandelten Folie deutlich weiße Erhebungen in Kreisform zu erkennen (Abbildung 4–29).

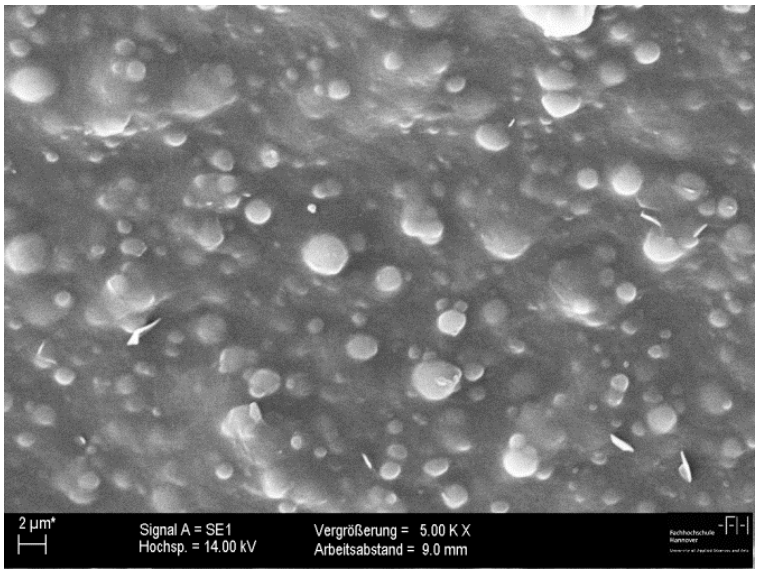


Abbildung 4–29: REM-Aufnahme der Oberfläche, unvergärt; Folienmitte

Diese konnten eindeutig als diskontinuierliche Phase und somit als Stärkeanteil (thermoplastische Stärke) identifiziert werden (vgl. Abbildung 1–11, a)). Dieser Stärkeanteil ist nach der Vergärung stark dezimiert und zudem stattdessen ovale Vertiefungen entstanden (Abbildung 4–30). Anhand dieser Veränderung konnte ein Abbau der Stärkephase durch die Mikroorganismen nachgewiesen werden. Dabei bleibt zum Zeitpunkt des Versuchsendes die Blendkomponente nahezu unverstoffwechselt, so dass eine zerklüftete Oberfläche zurückbleibt. Aufgrund dieser porösen Oberfläche sind die haptischen Eigenschaftsveränderungen nach der Vergärung zu erklären: So führen die Mikrolöcher neben einer Rauigkeitszunahme vor allem zu einem schnelleren Reißverhalten der Folie.

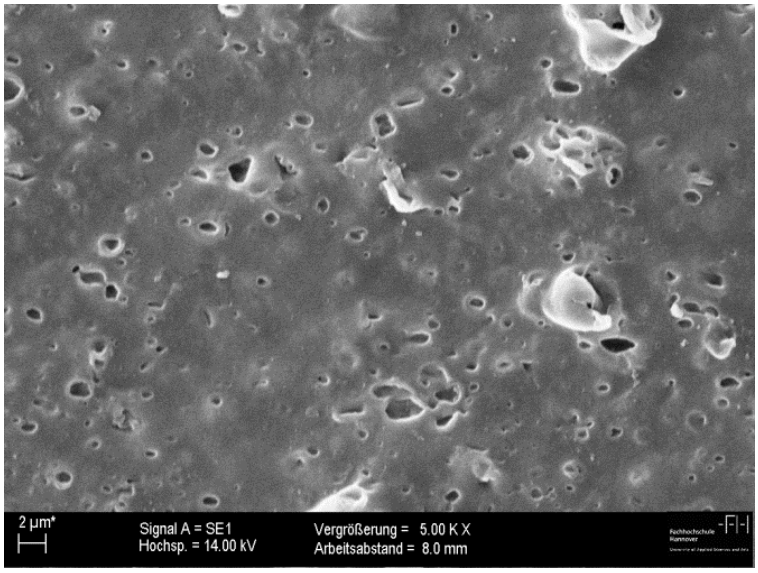


Abbildung 4–30: REM-Aufnahme der Oberfläche, nach der Vergärung; Folienmitte

Durch die fehlenden Stärkepartikel kann zudem auf die Gewichtsreduzierung geschlossen werden, während die Folienstärkenzunahme sowohl auf die faltige Oberfläche als auch auf das Quellverhalten der verbliebenden Stärke zurückzuführen ist.

4.3.1.3 PLA-Blend

4.3.1.3.1 Ecovio F C2224

Bei der Beurteilung der PLA-Blend-Folie Ecovio F C2224 waren die Unterschiede zwischen dem Ursprungsmaterial und der behandelten Probe als eher geringfügig zu betrachten. So bleiben auch bei dieser Folie die ursprünglichen Maße erhalten, wobei das vergärte Material eine leichte Verfärbung und eine deutlich geknitterte Oberfläche zeigte.

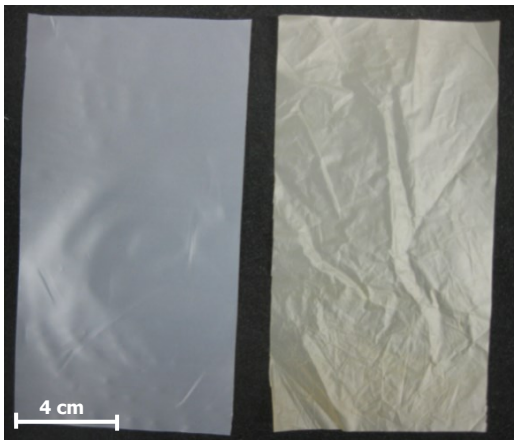


Abbildung 4–31: Optische Auswertung der PLA-Blend-Folie (Ecovio F C2224); linke Seite: unbehandelte Probe; rechte Seite: 30 Tage vergärt

Dabei ist auch hier die Farbveränderung auf die im Substrat enthaltenen Gerbstoffe zurückzuführen, die jedoch einen geringeren Einfluss auf das Material im Vergleich zum Stärkeblend zu scheinen haben, während die Knicke in der Oberfläche wieder der Probenpräparation im In-Sacco-Beutel geschuldet sind (vgl. Abbildung 4–31). Darüber hinaus scheint die Sprödigkeit der vergärten Folie im Vergleich zur unbehandelten leicht zugenommen zu haben. Zusammenfassend waren die Veränderungen jedoch alle als geringfügig zu betrachten.

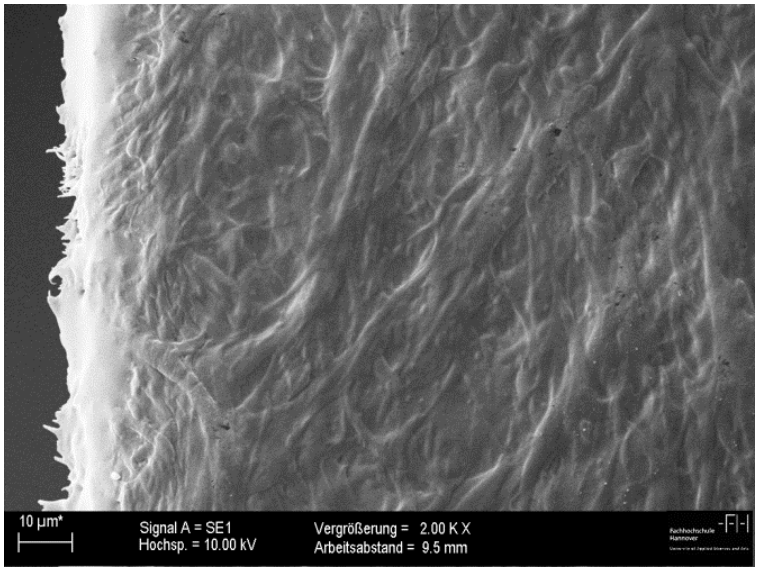


Abbildung 4–32: REM-Aufnahme der Oberfläche, unvergärt; Folienrand

Auch bei der Betrachtung der Oberfläche mittels REM konnten nur wenige Unterschiede festgestellt werden.

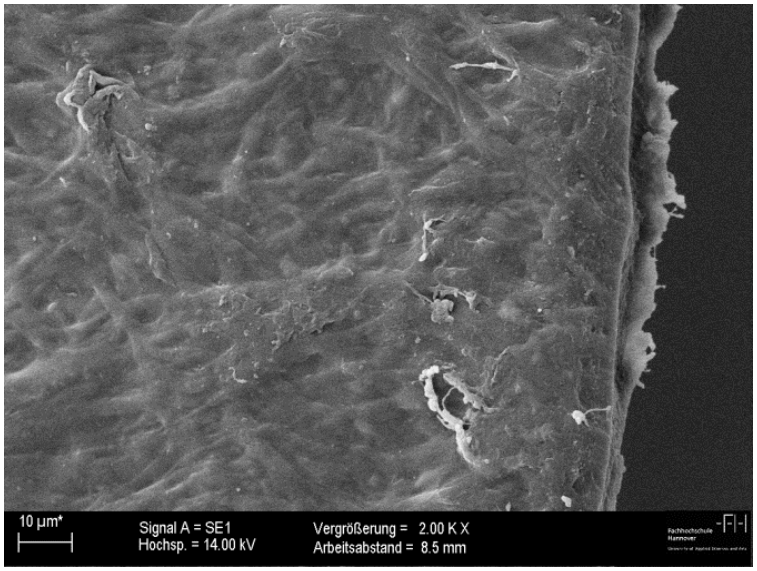


Abbildung 4–33: REM-Aufnahme der Oberfläche, nach der Vergärung; Folienrand

So war auf beiden Materialien eine unregelmäßige, aber dennoch gleichmäßig auftretende linienförmige Struktur zu erkennen. Dabei fielen am Rand der vergärten Folie weiße Anhäufungen auf (vgl. Abbildung 4–33). Da solche Strukturen typisch für Bakterienkolonien sind, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen weißen Stellen um Mikroorganismenanwachsungen des Inokulums handelt. Diese lassen sich auch in der Mitte der Folienfläche finden (vgl. Abbildung 4–34).

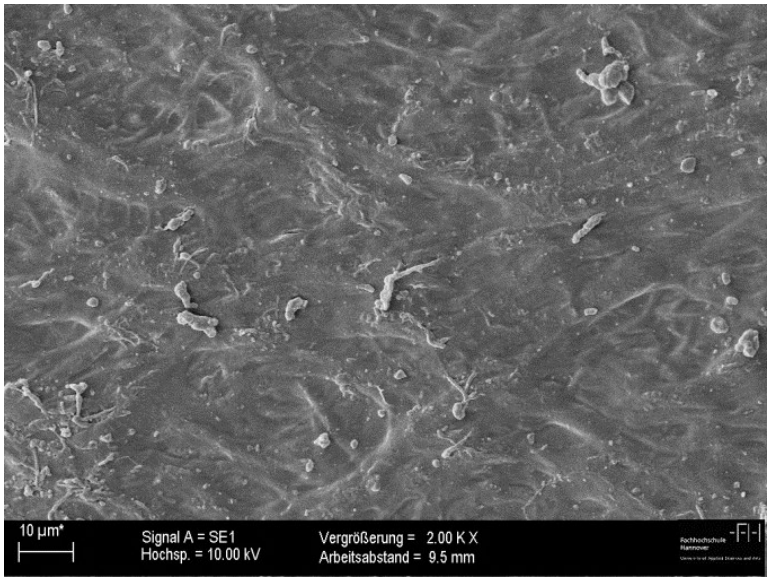


Abbildung 4–34: REM-Aufnahme der Oberfläche nach der Vergärung; Folienmitte

Nähere Betrachtungen bestätigen dabei den Eindruck, dass es sich hierbei um eine Haufenbildung von Mikroorganismen handelt (vgl. Abbildung 4–35).

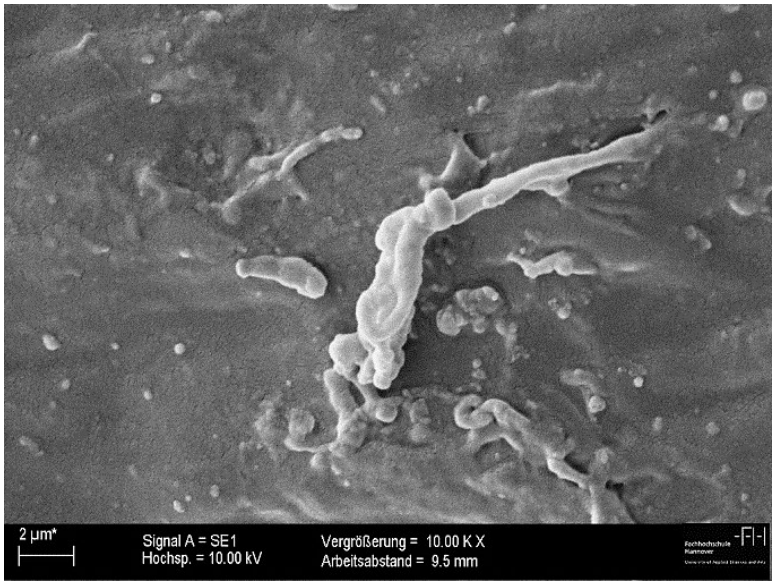


Abbildung 4–35: REM-Aufnahme der Oberfläche, nach der Vergärung; Folienmitte, stärkere Vergrößerung

Trotz dieser Anhäufungen kann jedoch aufgrund der fehlenden Gewichtsabnahme kein anaerober Abbau festgestellt werden. Allerdings können diese Anhäufungen zu einer Zunahme der Sprödigkeit führen. So ist davon auszugehen, dass durch die Mikroorganismen im geringfügigen Maße eine Vorschädigung des Materials nachgewiesen werden kann. Allerdings können auch – wie auch bei allen anderen untersuchten Folien – die Gerbstoffe, die bereits zu einer Verfärbung des Materials führen, einen Einfluss auf die mechanische Eigenschaft haben. Zudem ist die geringe Dickenzunahme ausschließlich auf die geknitterte Oberfläche zurückzuführen, da das untersuchte Material keine Wasseraufnahme und somit kein Quellverhalten zeigt.

4.3.1.3.2 Bio-Flex F 1130

Abbildung 4–36 zeigt den Vergleich der behandelten PLA-Blend-Folie Bio-Flex F 1130 mit dem Ausgangsmaterial. Auch hier waren nur geringe Unterschiede zwischen dem Ursprungsmaterial und der behandelten Probe zu erkennen. Ähnlich der weiteren PLA-Blend Probe Ecovio F C2224 blieb auch hier – neben einer leichten Verfärbung – das ursprüngliche Maß der Probe erhalten und scheint spröder als das unvergärte Material.

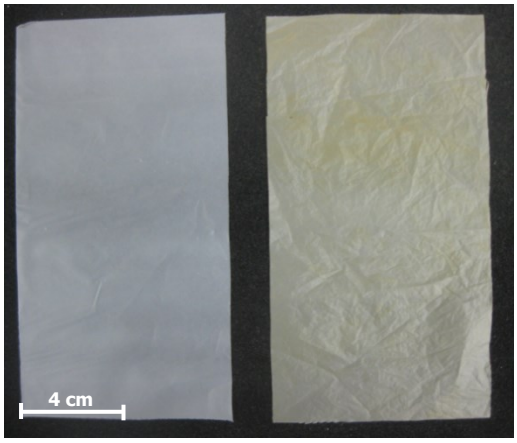


Abbildung 4–36: Optische Auswertung der PLA-Blend-Folie (Bio-Flex F 1130); linke Seite: unbehandelte Probe; rechte Seite: 30 Tage vergärt

Da jedoch feine Unterschiede mittels REM festgestellt wurden, sind hier, um die direkten Unterschiede der Folienoberflächen besser darstellen zu können, vier REM-Bilder unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt. So zeigen die beiden oberen Bilder ein Übersichtsbild der Oberfläche bei 500facher Vergrößerung. Hier war bei beiden Bildern eine deutlich inhomogene Struktur (kreisförmige Stellen) zu erkennen.

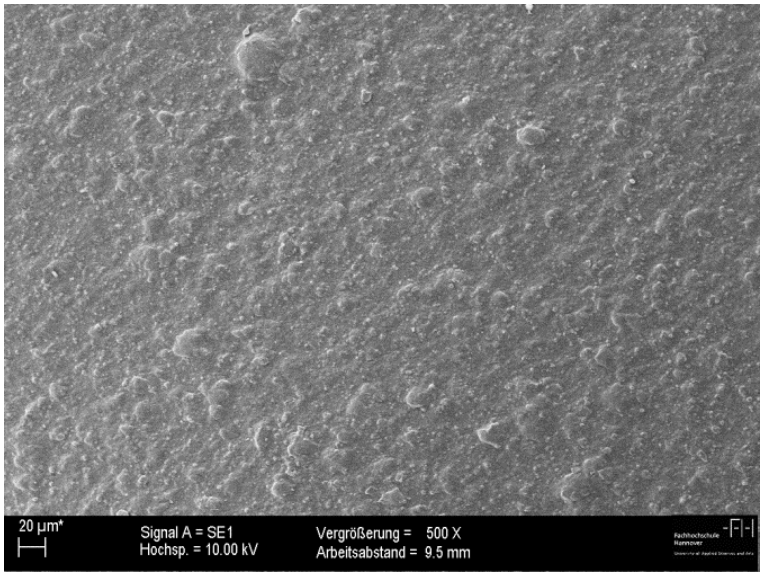


Abbildung 4–37: REM-Aufnahme der Oberfläche, unvergärt; 500fach vergrößert, Folienmitte

Im Vergleich zu der unbehandelten Folie (Abbildung 4–37) schienen diese Bereiche jedoch nach der Vergärung abzunehmen (Abbildung 4–38).

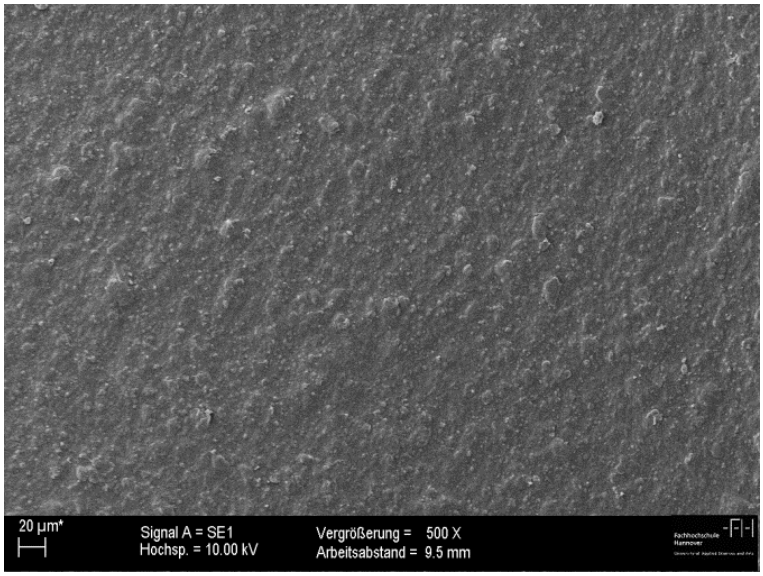


Abbildung 4–38: REM-Aufnahme der Oberfläche, nach der Vergärung; 500fach vergrößert, Folienmitte

Anhand der 5000fachen Vergrößerung konnte dieser Eindruck bestätigt werden:

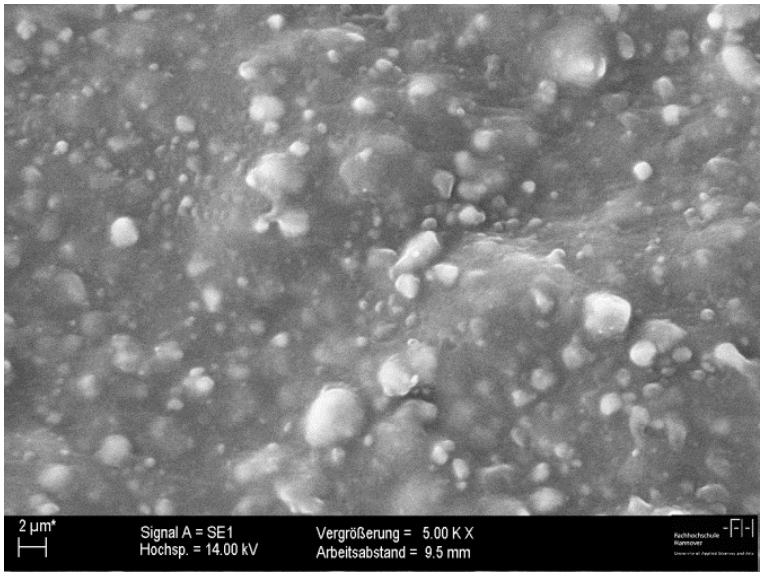


Abbildung 4–39: REM-Aufnahme der Oberfläche, unvergärt; 5000fach vergrößert, Folienmitte

Während bei der unbehandelten Oberfläche große, kreisförmige Flächen zu erkennen waren (Abbildung 4–39), waren diese nach der 30 tägigen Behandlung im Fermenter deutlich kleiner und reduzierter zu erkennen (Abbildung 4–40).

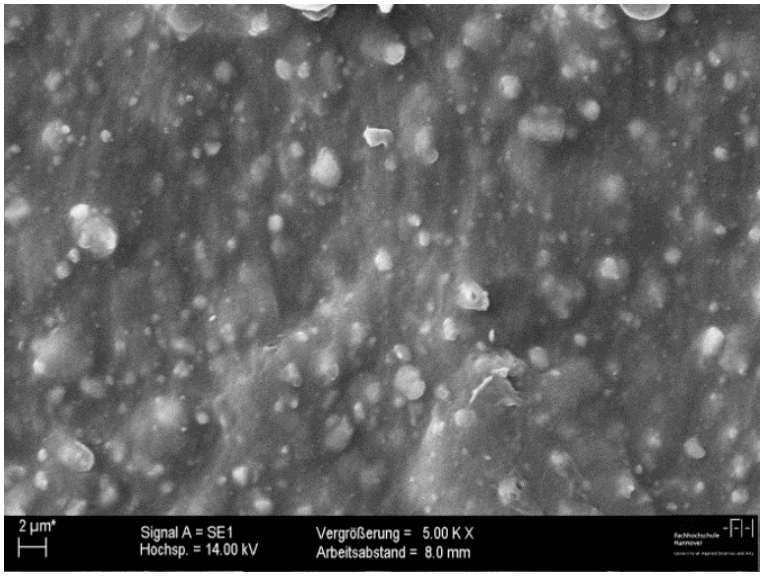


Abbildung 4–40: REM-Aufnahme der Oberfläche, nach der Vergärung; 5000fach vergrößert, Folienmitte

Dabei ist der Abbau dieser Komponente jedoch eher als gering zu bezeichnen, so dass es nur zu einer geringen Gewichtsabnahme des Materials kommt.

Zusätzlich ist aus den Untersuchungen bekannt, dass das hier untersuchte Material in geringem Maße Wasser aufnimmt und damit das Abbauverhalten von Mikroorganismen begünstigt. Somit kann es auch zu einer leichten Quellung des Materials kommen. Allerdings ist die Zunahme der Folienstärke

neben diesem Quellverhalten auch durch die geknitterte Oberfläche nach der Verstoffwechslung zu begründen. Das leichte Verspröden hingegen kann sowohl mit dem Abbau der Blendkomponente als auch mit den im Substrat enthaltenen Gerbstoffen zurückgeführt werden.

4.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der Untersuchungen in der Bypass-Anlage einer kommerziellen Biogasanlage konnte festgestellt werden, dass auch hier eine Verstoffwechslung der als Folien vorliegenden Werkstoffe grundsätzlich möglich scheint. Allerdings muss das Abbauverhalten werkstoffspezifisch betrachtet werden. So konnte neben einer Verfärbung, die bei allen Proben in unterschiedlicher Ausprägung festgestellt werden konnte und welche auf einen Einfluss von Gerbstoffen im Gärsubstrat zurückzuführen ist, auch anhand dieser Untersuchungen bestätigt werden, dass die ausschließlich aus Polyester bestehenden Blendtypen wesentlich schwerer verstoffwechseln als die mit einer Stärkekomponente.

So zeigen die Folien auf Basis von PLA-Blend nur einen marginalen oder sogar gar keinen Abbau. Zwar konnte bei beiden der im Rahmen dieser Analyse untersuchten Materialien neben einer leichten Verfärbung auch eine geringfügige Veränderung der Oberfläche festgestellt werden. Allerdings zeigen beide Materialien keinen signifikanten Gewichtsverlust, der auf einen Abbaus schließen lassen könnte. So sind zwar deutlich Anwachsungen von Mikroorganismen (Ecovio F C2224) und der Abbau einer Blendkomponente (Bio-Flex F 1130) zu erkennen, jedoch führen diese Veränderungen nicht zu einer deutlichen Verstoffwechslung des Materials. Dabei kann bereits aufgrund der im Voraus untersuchten Wasseraufnahme auf die potentielle Abbaubarkeit geschlossen werden: So zeigt die Folie Ecovio F C2224 im Vorfeld keinerlei Wasseraufnahme und – trotz der im REM-Bild deutlich erkennbaren Mikroorganismenkolonien – auch keine Verstoffwechslung. Auch bei der weiteren Folie Bio-Flex F 1130 kann nur eine leichte Wasseraufnahme von 0,3 % festgestellt werden. Nach der Behandlung im Fermenter konnte anhand der REM-Bilder einerseits eine leichte Abnahme einer Blendkomponente und zudem eine geringe Gewichtsreduzierung ausgemacht werden. Somit ist die scheinbare Materialstärkenzunahme auch nur bei der Bio-Flex-Folie auf die potentielle Quellung zurückzuführen. Allerdings ist in beiden Fällen auch die geknitterte Oberfläche ebenfalls als Grund zu nennen, die durch die Probenbehandlung (Probenplatzierung im In-Sacco-Beutel und spätere Entnahme) herbeigeführt worden ist. Sowohl die Anwachsungen als auch der geringe Abbau zeigen jedoch, dass auch die PLA-Blend Folien für Mikroorganismen zugänglich und damit für einen Abbau geeignet sind.

Bei der Stärkeblendfolie hingegen konnte anhand der durchgeführten Messungen ein Gewichtsverlust nach der Verstoffwechslung von knapp 5 % nachgewiesen werden. Anhand der Betrachtung der Oberfläche mittels REM wurde zudem bewiesen, dass hier hauptsächlich ein Abbau der heterogenen Komponente (thermoplastische Stärke) erfolgt. Dabei wird die Verstoffwechslung durch das Was-

seraufnahmepotential begünstigt: So wird durch dieses eine hauptsächliche Quellung der Stärkekörner herbeigerufen, die die Verstoffwechslung erleichtert. Dabei ist davon auszugehen, dass durch die Mikroorganismen eine Verkleinerung der Stärkekörner vom Rand her erfolgt, so dass diese zum Teil aus der Matrix herausfallen. Allerdings ist für das Abbauverhalten der Folie und die entstehende Oberfläche nicht relevant, ob die Stärkekörner direkt in der Folienmatrix oder nach dem Herausfallen im Substrat abgebaut werden; es bleibt ein mikroporiges Material zurück, da der Copolyester als Blendkomponente nach 30 Tagen nur ansatzweise verstoffwechselt wird. Dabei führen sowohl diese Mikrolöcher als auch die im Substrat enthaltenen natürlichen Pflanzengerbstoffe zu einer Veränderung der haptischen Eigenschaften.

Den besten Abbau zeigte mit knapp 14 % jedoch auch im Rahmen dieser Untersuchungen die Folie aus Celluloseregenerat. Wie bereits in der Diskussion zum ORGA-Test beschrieben ist dieses gute Abbauverhalten zum großen Anteil auf die der natürlich vorkommenden Cellulose ähnelnde chemische Struktur dieses Werkstoffes zurückzuführen. Dabei begünstigt vor allem auch das hohe Quellvermögen des Celluloseregenerates in wässrigen Medien die gute Verstoffwechselbarkeit. So konnte anhand der Untersuchung mittels REM gezeigt werden, dass die Folie nach einer Verstoffwechslung eine starke Materialstärkenzunahme zeigt und im Querschnitt sehr porös wirkt. Dieses Verhalten konnte eindeutig auf die Wasseraufnahme zurückgeführt werden. Durch diese Quellung wird den Mikroorganismen ermöglicht tief in das Material einzudringen und Abbauprozesse durchzuführen.

Dies lässt sich auch durch die deutliche Schrumpfung beweisen: So liegen im Ursprungszustand die Molekülketten im Werkstoff linear angeordnet und gleichmäßig verteilt vor. Durch die Vergärung im wässrigen Medium werden diese Ketten durch das Eindringen von Wasser jedoch gedehnt. Trocknet anschließend die Folie durch das herausnehmen aus dem Substrat aus, ziehen sich die Molekülketten wieder zusammen, wobei die im REM-Bild deutlich sichtbaren Luftlöcher zurückbleiben. Da der Abbau durch die Quellung auch im Inneren der Folie stattfinden kann, werden die Molekülketten verkürzt, sodass es zu einer Schrumpfung der gesamten Fläche kommt. Dafür spricht auch die starke Gewichtsreduzierung im Vergleich zum unbehandelten Material, auch wenn diese sich zum Teil auch auf die abgelöste Heißsiegelschicht zurückführen lässt. Dieses Ablösen ist – neben mechanischen und mikrobiologischen Einflüssen – ebenfalls durch die Quellung bedingt, da durch sie eine Oberflächenvergrößerung als Konsequenz erfolgt. Diese Oberflächenveränderung und die poröse Folienmatrix führen somit auch zu einer Veränderung der haptischen Eigenschaften. Generell wurde die Celluloseregenratfolie somit am besten verstoffwechselt, auch wenn sich eine längere Verweilzeit im Fermenter positiv auf den weiteren Abbau auswirken würde.

4.4 Fazit

Da bisher die anaerobe Verstoffwechslung als Entsorgungsoption für Biopolymere kaum betrachtet wurde, erfolgten in dieser Arbeit grundlegende Untersuchungen zur Vergärung biologisch abbaubarer und kompostierbarer Werkstoffe. Dabei wurden sowohl eine Vorbehandlung der untersuchten Werkstoffe als auch eine Veränderung der Verstoffwechslungsparameter ermittelt. Hierfür erfolgte die Anwendung dreier Verfahren: Während mittels ORGA-Test die generelle Vergärbarkeit überprüft wurde, erfolgte mittels GRW-Test eine Übertragung in einen praxisnäheren Maßstab. Beide Methoden wurden dabei in Anlehnung an bzw. nach VDI 4630 durchgeführt. Zusätzlich wurden anschließend, um den Abbau von Biopolymeren unter annähernd realen Bedingungen zu untersuchen, einige der auch oder nur als Folie vorliegenden Werkstoffe einer anaeroben Verstoffwechslung im Bypass-System einer konventionellen Biogasanlage unterzogen.

Die Ergebnisse zeigen bei allen Untersuchungsmethoden, dass generell bei allen kompostierbaren und biologisch abbaubaren Biopolymertypen eine anaerobe Verstoffwechselbarkeit grundsätzlich möglich ist. Dabei konnte jedoch festgestellt werden, dass als Polyester vorliegende Biopolymere schwerer verstoffwechseln als die Derivate aus Stärke und Cellulose, deren Blends bzw. Regenerate. So konnte bei den Untersuchungen unter annähernd realen Bedingungen im Bypass-System festgestellt werden, dass die Wasseraufnahme der Materialen und damit verbunden die Quellung einen entscheidenden Einfluss auf die anaerobe Verstoffwechselbarkeit von Biopolymeren hat. Dabei erfolgte in diesem Fall aus technischen Gründen nicht die Auswertung der Biogasproduktion sondern ausschließlich der Abbaureaktion der jeweiligen Biopolymerfolien, die sowohl durch einen Gewichtsverlust als auch anhand der optischen Veränderungen beurteilt wurde. Hierbei konnte festgestellt werden, dass vor allem die Folien aus Celluloseregenerat und Stärkeblend ein deutliches Abbauverhalten zeigen. Während sich die erstgenannten Folie jedoch über die ganze Fläche eine Verstoffwechslung zeigt, konnte beim Stärkeblend vor allem ein Abbau der diskontinuierlichen Stärkephase festgestellt werden.

Im Rahmen der Batch-Versuche (ORGA- und GRW-Test), konnte die Wirksamkeit von Vorbehandlungen bei der Verstoffwechslung von Biopolymeren untersucht werden. Hierbei zeigte sich bei deren Auswertung, dass sich eine thermische Vorbehandlung in der Regel eher negativ auf die anaerobe Verstoffwechselbarkeit von Biopolymeren auswirkt. Dabei trat dieser Effekt besonders deutlich bei den ausschließlich als Polyestern vorliegenden Biopolymer (wie bspw. PLA) und deren Blends auf. Auch die mechanische Vorbehandlung der vorher als Granulate untersuchten Werkstoffe zeigte nur bei den stärkebasierten Werkstoffen eine auf die Zerkleinerung zurückzuführende Verbesserung der Gaserträge.

Um den Gasertrag gerade auch bei der Verstoffwechslung von PLA zu erhöhen, wurde hierauf ein besonderes Augenmerk gelegt. Dabei erfolgte eine Untersuchung unter Zuhilfenahme von ORGA- und GRW-Test. Hierbei konnte festgestellt werden, dass weder der Einsatz eines typischen Prozessenzyms noch eine größere Menge an PLA im Substrat zu einer Gasertragssteigerung führen. Auch die Einflüsse der verschiedenen PLA-Typen selbst, durch unterschiedliche Molekulargewichte, D-Anteile bzw. Additive, auf den Biogasertrag sind nur marginal.

Bei vielen Untersuchungen musste allerdings festgestellt werden, dass bei beiden Methoden die natürliche Streuung des eingesetzten Inokulums inkl. Standardsubstrat über der Biogasproduktion des zu untersuchenden Biopolymers liegt. Trotzdem erfolgte eine Auswertung der ermittelten Ergebnisse, um eine generelle Tendenz feststellen und damit eine erste Beurteilung der Möglichkeit zur anaeroben Verstoffwechslung vornehmen zu können. Neben dieser natürlichen Streuung von Inokulum und Standardsubtrat konnten jedoch auch leichte Schwankungen innerhalb der Biogasproduktion der untersuchten Biopolymere festgestellt werden, die auf die Inokulen verschiedener regionaler Biogasanlagen (ORGA-Test) bzw. verschiedener Chargen des eingesetzten Klärschlammes (GRW-Test) zurückzuführen waren. Daher wurde in einem Versuch auch eine generelle Veränderung des Inokulums vorgenommen und eine Untersuchung mit thermophilen Mikroorganismen unter entsprechenden Bedingungen durchgeführt. Hierbei konnte für alle Biopolymere eine deutliche Steigerung des Gasertrages festgestellt. Besonders deutlich zeigte sich dies gerade auch beim PLA, so dass hier eine scheinbare Möglichkeit zur Verbesserung des Gasertrages festgestellt werden konnte.

Somit kann als Quintessenz festgehalten werden, dass eine anaerobe Verstoffwechselbarkeit generell bei allen kompostierbaren und biologisch abbaubaren Biopolymertypen grundsätzlich möglich ist, wobei eine thermophile Verstoffwechslung als am aussichtsreichsten erscheint. Allerdings sollte zur Verbesserung der Abbaubarkeit noch weiter an dieser Entsorgungsoption geforscht werden.

5 Direkte und indirekte Verbrennung

5.1 Ergebnisse der Untersuchungen und Berechnungen

Die theoretische Bestimmung des bei der direkten Verbrennung entstehenden Heizwertes von Biopolymeren gestaltete sich sehr schwierig, da in den meisten Fällen die chemische Struktur dieser Werkstoffe nicht eindeutig bekannt ist. Darüber hinaus liegen viele Werkstoffe als Blend vor, bei denen die Anteile der eingesetzten Blendkomponenten nicht veröffentlicht sind. Durch Untersuchungen mittels Elementaranalyse konnten jedoch die Summen- bzw. Verhältnisformeln aller in der vorliegenden Masterarbeit verwendeten Biopolymere ermittelt werden, so dass eine Berechnung des Heizwertes erfolgen konnte. Anhand des beispielhaft ausgewählten PLA soll hier exemplarisch eine Berechnung des Heizwertes erfolgen. Die Werte der untersuchten Werkstoffe sind in der weiter unten folgenden Tabelle aufgeführt.

Um eine Berechnung des Heizwertes von PLA durchzuführen erfolgt zunächst eine Bestimmung der Elementanteile mittels Molmassen:

$C_3H_4O_2 = 72,06 \frac{g}{mol}$ → C-Anteil: $\frac{3 \cdot 12}{72} = 0,5$

→ H-Anteil: $\frac{4 \cdot 1}{72} = 0,056$

→ O-Anteil: $\frac{2 \cdot 16}{72} = 0,44$

Diese Werte werden anschließend in die Formel von Boie eingesetzt (vgl. auch Formel 2-17):

$$H_{u\,(wf)} = 34,8 \cdot c + 93,9 \cdot h + 10,5 \cdot s + 6,3 \cdot n - 10,8 \cdot o \quad \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$

$$H_{u\,(wf),\ PLA} = 34,8 \cdot 0,5 + 93,9 \cdot 0,056 - 10,8 \cdot 0,44 \quad \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$

$$H_{u\,(wf),\ PLA} = 17,91 \quad \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$

Neben der Ermittlung des theoretischen Heizwertes lassen sich jedoch auch, wie in Kapitel 2.2.3.2 beschrieben, mit der Summenformel des PLAs die zu erwartenden Verbrennungsprodukte im Falle einer idealen Verbrennung berechnen (vgl. auch Formel 2-5 in Kapitel 2.2.3.2).

$$C_nH_mO_p + \left(n + \frac{m}{4} - \frac{p}{2}\right) \cdot O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2} \cdot H_2O$$

$$C_3H_4O_2 + \left(3 + \frac{4}{4} - \frac{2}{2}\right) \cdot O_2 \rightarrow 3CO_2 + \frac{4}{2} \cdot H_2O$$

$$C_3H_4O_2 + 3O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$$

In Verbindung mit dem molaren Volumen unter Standardbedingungen kann so die Menge an CO_2 in Litern ermittelt werden. Setzt man zudem diese Ergebnisse ins Verhältnis der in der Radiokarbonmethode ermittelten biogenen Kohlenstoffanteile lässt sich zusätzlich die CO_2-Neutralität der verbrannten Biopolymere bewerten (siehe hierzu auch im Anhang Tabelle A-2 im Anhang A.3, S. 306).

Biopolymertyp		**Verbrennung**		**Heizwert H_u $\left[\frac{MJ}{kg}\right]$**			**theoretische Menge CO_2**		
		direkt	indirekt Biogas	errechnet		ermittelt*	entstehende Menge je Mol [l]		davon klimaneutral [%]
PBS GS PLA AD92W		x	x	22		24,5	195,86		1,5
PBAT Ecoflex C1200		x		23,5		26,1	440,28		0
PVOH Mowiol 5-88	Hydroxylgruppen (88 wt-%):	x	x	23,6	23,4	24,2	48,92	54,79	0
	Acetatgruppen (12 wt-%):			22			97,84		
PCL Caprowax P 6002		x	x	27,2		32,1	146,76		45,41
PCL Caprowax P 6006			x	-		-	146,76		45,41
PLA PLA 2002 D		x		17,91		19,3	73,38		100
PLA PLA 3001 D		x	x	17,91		19,2	73,38		99,7
PLA PLA 3051 D			x	-		-	73,38		99,6
PLA PLA 4032 D		x	x	17,91		19,1	73,38		100
PLA PLA 4060 D			x	-		-	73,38		100
PLA PLA 7000 D		x		17,91		19,2	73,38		100
Bio-PE Versuchstyp		x		43,3		43,9	48,92		93,9
Celluloseregenerat NatureFlex 30NE			x	-		-	171,22		99,3
Celluloseester Biocellat 6V-30-S Natur T1807		x	x	16,67		20,2	244,6		52,3
thermoplastische Stärke Bioplast GF 106/02		x	x	17,43		18,3	342,44		22,9
Celluloseblend Biograde C 7500 CL		x	x	16,61		18,9	258,09 nur Celluloseanteil: **91,05**		53,7 nur Celluloseanteil: **100**
Stärkeblend Bioplast GS 2189			x	-		-	212,48 nur Stärkeanteil: **113,9**		71,1 nur Stärkeanteil: **100**

Biopolymertyp	Verbrennung		Heizwert H_u $\left[\frac{MJ}{kg}\right]$		theoretische Menge CO_2	
	direkt	indirekt Biogas	errechnet	ermittelt*	entstehende Menge je Mol [l]	davon klimaneutral [%]
Stärkeblend Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)		x	-	-	114,83 nur Stärkeanteil: **82,89**	37,3 nur Stärkeanteil: **100**
Stärkeblend Mater-Bi NF01U	x	x	17,89	18,3	336,43 nur Stärkeanteil: **51,1**	37,3 nur Stärkeanteil: **100**
PLA-Blend BASF Ecovio C2224	x	x	18,74	20,1	254,45 nur PLA-Anteil: **37,17**	44 nur PLA-Anteil: **100**
PLA-Blend FKuR Bio-Flex F 1130	x	x	19,32	22,4	380,77 nur PLA-Anteil: **11,9**	13,5 nur PLA-Anteil: **100**
Polyesterblend Compostable 6001	x	x	11,55	16,5	130,74 nur abbaubarer Anteil: **103,18**	91,9 nur abbaubarer Anteil: **100**

Tabelle 5-1: Entstehendes CO_2 bei einer direkten und indirekten Verbrennung (inkl. berechnete und ermittelte Heizwerte + klimaneutraler Anteil

*Masterarbeit Christian Laußmann, Hannover 2009

Tabelle 5-1 zeigt sowohl die theoretisch berechneten und ermittelten Heizwerte, als auch die bei einer idealen Verbrennung entstehende Menge CO_2 je Mol verbranntes Biopolymer inklusive seinem klimaneutralen Anteil. Der Wert für das in dieser Arbeit untersuchte PVOH (teilverseiftes Material mit einem Hydrolysegrad von 86,7 - 88,7 mol-% (vgl. auch Kapitel 2.1.2.1.1), ist dabei aus den zwei Werten für die Hydroxylgruppen (R-O-H, 88 wt-%) und Acetatgruppen (R-CO-CH3, 12 wt-%) zusammengesetzt. Bei den übrigen Werkstoffen wurden die bekannten Summenformeln bzw. die anhand der Elementaranalyse ermittelten Verhältnisformeln zur Berechnung genutzt (siehe hierzu auch Anhang A.2, S. 194).

Bei dem Vergleich der theoretisch und praktisch ermittelten Heizwerte fällt auf, dass die Kennwerte gut übereinstimmen. Tendenziell scheinen allerdings die praktisch festgestellten Werte geringfügig über den Werten der Berechnung zu liegen. Dies kann auf das teilweise in den Biopolymeren enthaltene Wasser zurückgeführt werden. Aufgrund des sehr geringen Gehaltes wurde dies bei der Berechnung vernachlässigt. Abbildung 5–1 zeigt in übersichtlicher Form die jeweiligen Unterschiede.

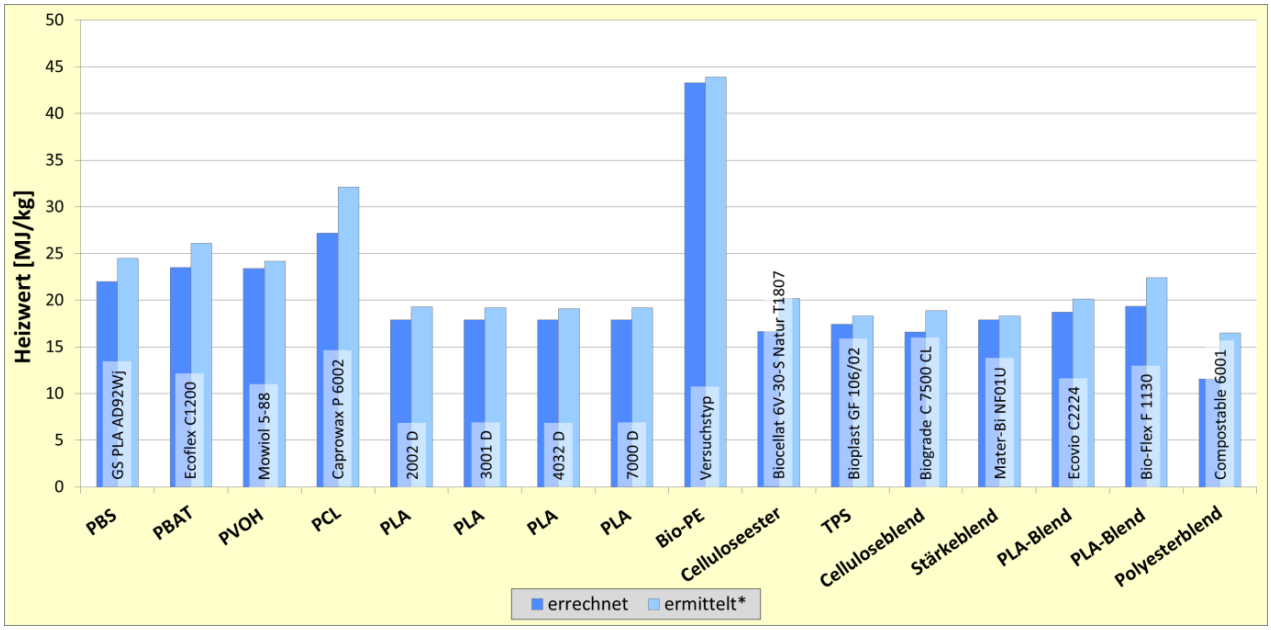


Abbildung 5–1: Vergleich der berechneten und ermittelten* Heizwerte

*Masterarbeit Christian Laußmann, Hannover 2009

Eine indirekte Verbrennung von Biopolymeren kann ausschließlich nach einer erfolgreichen Umwandlung des Werkstoffes in einen anderen brennbaren Stoff erfolgen. Dies impliziert auch die Umwandlung in Biogas und soll im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich betrachtet werden.

Biogas setzt sich überwiegend aus den Bestandteilen CH_4 und CO_2 zusammen. Allerdings wird für die energetische Nutzung des Biogases ausschließlich das Methan verbrannt, bei der ebenfalls CO_2 entsteht. Dabei gilt:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Das bedeutet, dass je verbranntes Mol CH_4 ein Mol CO_2 entsteht. Für eine Abschätzung der Klimaneutralität muss somit neben dem selbständig bei der Biogasbildung entstehenden CO_2 auch das bei der Verbrennung von CH_4 resultierende Kohlenstoffdioxid berücksichtigt werden. Daher kann die – bei einer vollständigen anaeroben Verstoffwechslung – rechnerisch ermittelte Biogasmenge, die sich im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Biopolymere ausschließlich aus CH_4 und CO_2 zusammensetzt, mit der zu erwartenden Kohlenstoffdioxidmenge gleichgesetzt werden. Tabelle 5-1 zeigt somit auch für die indirekte Verbrennung die theoretisch zu erwartende Menge an CO_2, da laut theoretischer Berechnung aus jedem Kohlenstoffatom, welches im Biopolymermolekül enthalten ist, ein Kohlenstoffdioxidmolekül entsteht. Somit ist die Menge an entstehendem CO_2 identisch mit der des bei einer direkten Verbrennung entstehenden. Dabei gelten diese theoretischen Werte ausschließlich für eine vollständige Vergärung der jeweiligen Biopolymere.

Genau wie bei der Berechnung der Heizwerte wurden auch hier die Werte des PVOH anhand seiner jeweiligen Bestandteile (Hydroxylgruppen und Acetatgruppen) errechnet. Ebenso wurden für die übrigen Werkstoffe die teilweise bekannten Summen- bzw. die durch die Elementaranalyse ermittelten Verhältnisformeln zur Berechnung genutzt. Zudem ist in der rechten Spalte der prozentuale Anteil dieses CO_2 aufgeführt, welches anhand des Gehaltes an nachwachsenden Rohstoffen im jeweiligen Biopolymer bei einer vollständigen Verbrennung klimaneutral gebildet werden würde. Dieser Wert ergibt sich anhand der in der Radiokarbonmethode festgestellten biogenen Anteile im Werkstoff und ist natürlich bei den sowohl in der direkten als auch indirekten Verbrennung untersuchen Proben identisch.

Die folgende Graphik zeigt abschließend den Anteil an biogenem Kohlenstoff am Gesamtkohlenstoffgehalt aller für diese Arbeit untersuchten Biopolymere. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die meisten Biopolymere einen Kohlenstoffgehalt zwischen 50-62 % aufweisen. Nur das Bio-PE als Äquivalent des konventionellen PE sticht mit 86 % deutlich heraus.

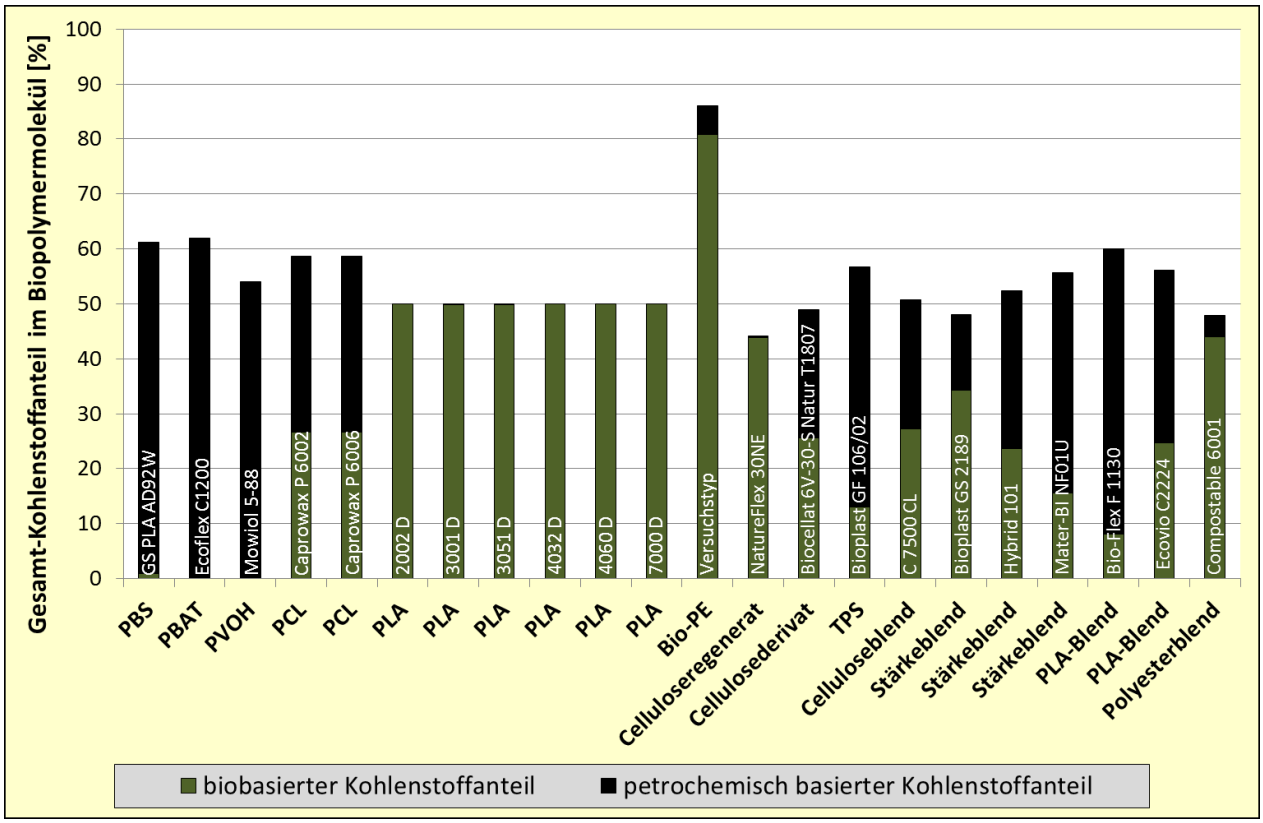


Abbildung 5–2: Übersicht über die biogen- und erdölbasierten Anteile am Gesamtkohlenstoff im Biopolymermolekül

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der ermittelten Werte konnte festgestellt werden, dass die hier theoretisch berechneten Heizwerte mit den in einer vorliegenden Masterarbeit praktisch ermittelten Kennwerten gut übereinstimmen. Zwar ergeben sich minimalen Abweichungen, die jedoch auf das teilweise in den Biopolymeren enthaltene Wasser zurückzuführen sind.

Somit konnte durch diese Berechnungen festgestellt werden, dass der Heizwert ausschließlich von der elementaren Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe abhängig ist. Jedoch liegen die Werte der meisten Biopolymere unter denen vieler konventioneller Kunststoffe und sind nur mit Werkstoffen wie PA und PET vergleichbar. Dieser Effekt ist durch die vermehrte Existenz von Sauerstoff und Stickstoff (sog. Heteroatome) anstelle von Kohlenstoff in den jeweiligen stöchiometrischen Zusammensetzungen zurückzuführen. Dabei gilt: Je höher der Anteil an Heteroatomen, desto geringer der Heizwert. Daher liegen die Kennwerte von ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Kunststoffen wie PP oder PE deutlich über denen der meisten Biopolymere. Dies trifft dabei auch auf biobasierte Äquivalente konventionellen Werkstoffe wie das hier untersuchte Bio-PE zu, das einen identischen Kennwert aufweist, wie das petrochemisch basierte PE. Somit konnte nachgewiesen werden, dass der Rohstoffursprung keinen Einfluss auf das Verbrennungsverhalten hat.

Berücksichtig man diese Zusammenhänge kann durch den geringeren Kohlenstoffanteil der meisten Biopolymere darauf geschlossen werden, dass bei der vollständigen Verbrennung einer definierten Menge dieser Werkstoffe auch weniger CO_2 entsteht, als dies bei der Verbrennung der gleichen Menge von heteroatomarmen, konventionellen Kunststoffen der Fall ist. Dies gilt dabei sowohl bei einer direkten als auch bei einer indirekten Verbrennung von Biopolymeren. Die Reduzierung dieses Treibhausgases ist bereits vorteilhaft gegenüber der Verbrennung konventioneller Kunststoffe.

Jedoch kann die durch den Heizwert definierte Energie bei einer vollständig biogenen Rohstoffbasis klimaneutral bereitgestellt werden. Allerdings zeigen viele der hier untersuchten Werkstoffe nur einen geringen Gehalt an biogenen Kohlenstoff, von dem auf den Gehalt an nachwachsenden Rohstoffen im Biopolymer geschlossen werden kann. Ausschließlich die unterschiedlichen PLA-Typen sowie das untersuchte Celluloseregenerat zeigen bis auf einige Ausnahmen einen vollständig biobasierten Kohlenstoffgehalt. Dabei sind die geringen petrochemischen Anteile, die weniger als 1 % vom Gesamtkohlenstoff ausmachen, auf zugesetzte Additive zurückzuführen, die die Eigenschaften des jeweiligen Werkstoffes beeinflussen sollen.

Die Kohlenstoffanteile anderer Werkstoffe, wie das Bio-PE oder das Polyesterblend bspw., zeigen hingegen zwar ebenfalls einen großen Anteil an biobasiertem Kohlenstoff, jedoch ist der Gehalt an petrochemisch basiertem so groß, dass er nicht ausschließlich auf einen Zusatz von Additiven zu-

rückzuführen ist. Somit sind bei diesen Biopolymeren auch petrochemische Grundstoffe zur Herstellung zugeführt worden.

Dies scheint auch bei den meisten Biopolymeren erfolgt zu sein, wie nach der Ermittlung der biobasierten Kohlenstoffanteile festgestellt werden konnte. Besonders deutlich ist dies natürlich bei den als Blends vorliegenden Werkstoffen der Fall, wirkt sich jedoch auch auf reine Biopolymere aus.

5.3 Fazit

Durch die Verbrennung von Biopolymeren kann bei vertretbarem Aufwand ein großer Zusatznutzen in Form von Energie gewonnen werden. Dabei gilt: Je höher der der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen, desto CO_2-neutraler kann diese Energie bereitgestellt werden.

Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit die Ergebnisse einer vorliegenden Masterarbeit zum Verbrennungsverhalten von Biopolymeren der Vollständigkeit halber vertieft werden. Dazu wurden die theoretisch zu erwartenden Heizwerte berechnet und diese mit denen in der Masterarbeit analysierten Werten verglichen. Zudem sollte anhand der Ergebnisse der Radiokarbonmethode die tatsächliche CO_2-Neutralität der zu verbrennenden Werkstoffe untersucht werden. Diese Bewertung sollte dabei sowohl für eine direkte als auch eine indirekte Verbrennung erfolgen.

Bei der Auswertung der berechneten Heizwerte zeigte sich, dass diese Werte mit denen in der bereits erwähnten Masterarbeit praktisch ermittelten gut übereinstimmen. Damit konnte nachgewiesen werden, dass die thermischen Kennwerte erwartungsgemäß ausschließlich von der elementaren Zusammensetzung der Werkstoffe abhängen. Hierbei lagen die Heizwerte der untersuchten Werkstoffe deutlich unter denen der konventionellen Kunststoffe, was auf die chemische Zusammensetzung zurückgeführt werden konnte. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass diese Zusammensetzung auch ausschlaggebend für eine geringere CO_2-Produktion bei Verbrennung im Vergleich zu der gleichen Menge eines konventionellen Kunststoffes wie bspw. PE ist. Dabei zeigte sich, dass es unerheblich ist, ob die Verbrennung direkt oder indirekt über die Verbrennung des aus Biopolymeren hergestellten Biogases erfolgt, da bei beiden Verbrennungsvarianten die entstehende Menge an CO_2 identisch ist.

Bei der Beurteilung des CO_2 anhand des in den Werkstoffen vorliegenden Kohlenstoffes musste allerdings festgestellt werden, dass viele der untersuchten Werkstoffe nur einen geringen Anteil an nachwachsenden Rohstoffen haben und damit auch nur einen niedrigen Gehalt an biogenen Kohlenstoff. Dies bedingt einen ebenfalls niedrigen Anteil an klimaneutralem CO_2, das bei einer Verbrennung gebildet werden würde. So zeigten nur wenige Biopolymere nach der Untersuchung des bioge-

nen Kohlenstoffgehaltes einen vollkommen biobasierten Rohstoffgehalt, so dass bei diesen Werkstoffen das bei der Verbrennung freigesetzte CO_2 vollständig klimaneutral entstehen würde.

Somit lässt sich bei der direkten oder indirekten Verbrennung der hier untersuchten Biopolymere zwar nur in wenigen Fällen die Energie vollständig CO_2-neutral bereitstellen, jedoch kann bei den meisten Werkstoffen eine Einsparung an petrochemisch basiertem und damit zusätzlich freigesetztem CO_2 erreicht werden.

6 Weiterer Forschungsbedarf

In dieser Arbeit wurden grundlegende Analysen zur Entsorgung von Biopolymeren durchgeführt und diskutiert. Aus diesen Untersuchungen ergeben sich jedoch weitere, teilweise neue Fragestellungen, die als weiterer Forschungsbedarf in diesem Kapitel zusammengefasst werden sollen.

So sollten weitere Forschungsmaßnahmen im Bereich des Pre-Consumer Recyclings erfolgen. Hierbei ist neben weiteren Materialien und zusätzlichen Recyclingschritten, die durch eine höhere Anzahl an Extrusion erreicht werden kann, vor allem eine Vermischung von Rezyklat mit Neuware zu betrachten. Während durch die Mehrfachextrusion eine häufige Belastung, wie sie in internen Recyclingkreisläufen zu erwarten sind, nachgestellt wird, sollten bei der Vermischung des rezyklierten Materials mit Neuware potentielle Veränderungen der rheologischen und mechanischen Eigenschaften durch das Rezyklat untersucht werden. Die Beimischung des mehrfach belasteten Materials sollte dabei in unterschiedlichen Mengenanteilen erfolgen, um eine genaue Aussage über die maximal zuführbare Menge zu erhalten. Ebenso ist es von einem hohen wissenschaftlichen Interesse, sowohl die reinen rezyklierten als auch die mit der Neuware vermischten Werkstoffe zu ihren typischen Anwendungen wie Folien oder formstabilen Produkten zu verarbeiten. Anschließend sollten dann die Eigenschaften dieser Produkte untersucht und mit denen derer, die ausschließlich aus Neuware hergestellt wurden, verglichen werden. Darüber hinaus ist derzeit völlig ungeklärt, in wie weit zugeführte Additive einen Einfluss auf das Recyclingverhalten von Biopolymeren haben und ob sie nach einer vermehrten thermomechanischen Belastung ihre Wirksamkeit behalten.

Auch das Recycling von Verbraucherabfällen betreffend sind noch weitere Untersuchungen notwendig. So sollten ebenfalls – ähnlich der Pre-Consumer Werkstoffe – mit den hier in dieser Arbeit hergestellten Blends aus konventionellen und biobasierten Werkstoffen die typischen Produkte hergestellt und untersucht werden. Dabei gilt es, die gewonnenen Untersuchungsergebnisse der aus den Blends hergestellten Produkte mit den Eigenschaften derer aus den jeweiligen konventionellen Kunststoffen zu vergleichen. Auf diesem Weg muss festgestellt werden, ob die analysierte, geringe Beeinflussung des PE-LD durch PBAT bzw. PLA-Blend auch nach der Herstellung einer Folie bestehen bleibt. Neben weiteren Werkstoffkombinationen von konventionellen und biobasierten Kunststoffen, die bei der derzeitigen Sortierung von Verbraucherabfällen zusammen wiederverwertet würden, sollten jedoch auch andere Recyclingmöglichkeiten wie bspw. eine Solvolyse analysiert werden. Aufgrund verschiedener Löslichkeiten könnte so eine saubere Trennung der fälschlicherweise der gleichen Produktgruppe zugeordneten Werkstoffe ermöglicht werden. Diese Entsorgungsmöglichkeit ist derzeit für Biopolymere nicht wissenschaftlich untersucht. Ebenso bleibt in dieser Arbeit die Übertragbarkeit der Ergebnisse in die Praxis offen. Zwar ist laut Literatur und ersten eigenen Un-

tersuchungen bestätigt, dass die verschiedenen Biopolymere sich durch ihr Nahinfrarot-Spektrum unterscheiden, jedoch sollte wissenschaftlich untersucht werden, inwieweit eine tatsächliche Sortierung aus einem realen Abfallstrom mittels NIRS möglich ist. Dazu sollten auf einer Versuchsanlage Stoffströme absichtlich mit vermehrt auf dem Markt vorhandenen Biopolymeren kontaminiert werden und die verwendete NIRS-Einheit um die Spektren der Biopolymere erweitert werden. Sollte bei diesen Untersuchungen festgestellt werden, dass eine Sortierung möglich ist, müsste außerdem eine Untersuchung der Kontamination von Biopolymeren mit konventionellen Kunststoffen erfolgen. Hierbei muss erforscht werden, inwieweit herkömmliche Kunststoffe das Rezyklat von Biopolymeren hinsichtlich Verarbeitung und Materialeigenschaften beeinflussen würden. Ebenso muss zudem untersucht werden, inwieweit Verunreinigungen mit Nahrungsmitteln, der Einfluss von Additiven oder auch Einfärbungen auf das Recyclingverhalten von Biopolymeren auswirken.

Auch bei den Untersuchungen zur anaeroben Verstoffwechslung von Biopolymeren besteht weiterer Forschungsbedarf. So konnte in den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen festgestellt werden, dass eine Vergärung mit einem mesophilen Inokulum für Biopolymere nur schwer erfolgt. In weiterführenden Untersuchungen sollte an Möglichkeiten geforscht werden, die Verstoffwechslung dieser Werkstoffe zu verbessern. So sollte wissenschaftlich untersucht werden, ob eine Vorstufe durch bspw. eine vorgeschaltete Hydrolyse den anaeroben Abbau dieser Werkstoffe verbessert. Ebenso sollten andere Enzyme eingesetzt und damit analysiert werden, ob durch einen Einsatz dieser doch eine signifikante Verbesserung des Gasertrages erzielt werden kann. Darüber hinaus ist eine weitere Forschung an der Verstoffwechslung mittels thermophiler Mikroorganismen zu empfehlen. So konnte in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen werden, dass durch einen Einsatz dieser die Vergärung deutlich gesteigert werden kann. Jedoch sollten auch hier die thermische und mechanische Vorbehandlung bzw. der Einfluss der unterschiedlichen Materialien selbst näher untersucht werden. Dadurch ist zu überprüfen, ob durch deren Einsatz die Gasausbeute noch weiter gesteigert werden kann. Generell muss jedoch auch für diese Untersuchung noch eine genauere Untersuchung der Übertragung der Ergebnisse in die Praxis erfolgen. Während die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit mittels halbkontinuierlichen Bypass-Systems durchgeführt wurden, erfolgt die Biogasproduktion in der Praxis generell in ausschließlich kontinuierlich betriebenen Anlagen. Da hier die Verweilzeiten teilweise jedoch sehr hoch sind und ein Auffinden der Biopolymerproben in den anfallenden Gärresten sehr schwierig ist, sind diese Arbeiten jedoch sehr aufwendig. Daher sollte das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Bypass-System weiter entwickelt werden. Nicht außer Acht gelassen werden darf zudem die Möglichkeit der Trockenfermentation, deren Möglichkeit für Biopolymere bisher nicht wissenschaftlich untersucht wurde. Aufgrund anderer Mikroorganismenstämme könnte potentiell ebenfalls eine verbesserte Verstoffwechslung erfolgen. Diese These gilt es jedoch zu überprüfen.

Bei der direkten Verbrennung von Biopolymeren hingegen müssen vor allem noch die potentiell bei der Verbrennung entstehenden Schadstoffe näher untersucht werden. Zwar konnte bereits im Rahmen der an der Hochschule Hannover durchgeführten Masterarbeit nachgewiesen werden, dass das Schadstoffpotential lediglich von der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Verbrennungstemperatur abhängig ist, jedoch wurden diese Untersuchungen ausschließlich an reinen, unadditivierten Werkstoffen durchgeführt. So ist derzeit noch völlig ungeklärt, inwieweit Additive die direkte Verbrennung dieser Werkstoffe beeinflussen oder sogar stören könnten. Da derzeit (additivierte) Biopolymere aufgrund ihres noch geringen Anteils im Abfallstrom der sog. Mischfraktion zugeordnet werden bzw. hauptsächlich im Restabfall zu finden sind und somit bereits heute teilweise der Müllverbrennung zugeführt werden, ist diese Untersuchung von hohem wissenschaftlichem Interesse.

7 Zusammenfassung

Durch aktuelle Themen wie die Schonung von petrochemischen Ressourcen und Nachhaltigkeit spielen Biopolymere in der Kunststoffindustrie in den letzten Jahren eine immer größere Rolle. Dabei eignen sie sich durch Weiter- und Neuentwicklungen mehr und mehr auch für technische Einsatzbereiche und somit auch für langlebige Anwendungen. Mit diesen stetig ansteigenden Biopolymermengen am Markt ist es jedoch zunehmend notwendig, neben der bereits weit erforschten Kompostierung dieser Werkstoffe weitere Entsorgungsoptionen zu betrachten. Daher wurden in dieser Arbeit naheliegende Verwertungsoptionen wie das werkstoffliche Recycling und die direkte und indirekte (durch vorangestellte Biogasproduktion) Verbrennung erstmals wissenschaftlich untersucht.

Die Wiederverwertung von Kunststoffen durch Recycling und damit die Herstellung von Sekundärrohstoffen durch ein werkstoffliches Verwerten erscheint zunächst als die nachhaltigste Lösung, um Biokunststoffe zu entsorgen. Durch das erneute Aufbereiten der Werkstoffe und damit verbunden durch weitere Gebrauchsphasen kann hier ein Zusatznutzen erzeugt werden, der die Nachhaltigkeit der Biopolymere erhöht. Aber auch die Verbrennung, direkter oder indirekter Natur, leistet einen wertvollen Beitrag: So wird durch die thermische Verwertung der biogenen Rohstoffe ein zusätzlicher energetischer Nutzen geschaffen. Die Energie wird dabei weitestgehend CO_2-neutral bereitgestellt, wenn die verbrannten Materialen überwiegend aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen. Durch diese Bereitstellung von klimaneutraler Energie kann auch ein zusätzlicher Schutz von fossilen Ressourcen erfolgen, die als Energieträger zugunsten wertvollerer Einsatzmöglichkeiten eingespart werden können. Jedoch ist bei vielen Biopolymeren weder die genaue Zusammensetzung noch der genaue biogene Werkstoffanteil bekannt. Daher wurden für eine Bewertung des ökologischen Potentials im Rahmen dieser Arbeit erstmals eine Elementaranalyse sowie eine Bestimmung des biogenen Kohlenstoffanteils mittels Radiokarbonmethode vorgenommen. Mit den ermittelten Werten konnten so die theoretisch zu erwartenden Werte für eine Umwandlung zu Biogas (Biogasmenge, Biogaszusammensetzung) und die Verbrennung (Heiz- bzw. Brennwerte, Zusammensetzung der Emissionen) abgeleitet, sowie die CO_2-Neutralität der untersuchten Werkstoffe bestimmt werden. Diese genannten Entsorgungsoptionen einschließlich der begleiteten Untersuchungen wurden bisher für Biopolymere nicht durchgängig erforscht, so dass vor diesem Hintergrund im Rahmen der vorliegenden Arbeit zielgerichtete Untersuchungen zum Recycling ausgewählter Biopolymere, sowie zur Verstoffwechselbarkeit zu Biogas und der direkten Verbrennung durchgeführt wurden.

Generell musste dazu bei der Analyse des Recyclings zwischen einem Pre- und einem Post-Consumer Recycling unterschieden werden. Dabei waren für das Pre-Consumer Recycling die Werkstoffrückführungen bei der Herstellung von Kunststoffen und damit verbunden ein potentieller Kreislauf von

Rohstoffen maßgeblich, der zu einem Abbau der Polymerketten führen und somit die Materialeigenschaften beeinflussen kann. Dazu wurde – um eine häufige Belastung, wie sie in internen Recyclingkreisläufen zu erwarten sind, nachzustellen – eine Mehrfachextrusion durchgeführt. Dabei erfolgte in dieser Arbeit keine Vermischung mit Neuware, um einen tatsächlichen Abbau des jeweiligen Werkstoffes darstellen zu können. Die Ergebnisse zeigten, dass ein sortenreines Recycling der meisten in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe ohne Bedenken ähnlich den petrochemischen Polymerwerkstoffen möglich ist. So konnten bei vielen Biopolymeren nach einer vermehrten thermomechanischen Belastung kaum Veränderungen in der Werkstoffstruktur festgestellt werden. Allerdings zeigten die als Polyester vorliegenden Biopolymeren erste Schädigungen, die auch zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften führten und auf eine Hydrolyse zurückgeführt werden konnten.

Für das Post-Consumer Recycling wurden denkbare Kontaminationsmöglichkeiten von Biopolymeren in den bestehenden Recyclingströmen ermittelt und die Problematik bei Kreuzkontaminationen mit konventionellen Kunststoffen im Recyclingstrom bewertet. Dazu wurde in dieser Arbeit absichtlich eine Kontamination der petrochemischen Kunststoffe vorgenommen, deren Wege sich mit denen der Biopolymere kreuzen würden. Die so entstandenen Blends wurden anschließend werkstofflich untersucht, um die Eigenschaftsveränderung der kontaminierten Rezyklate zu charakterisieren. Hier konnte anhand der Ergebnisse festgestellt werden, dass eine Vermischung von konventionellen Kunststoffen mit Biopolymeren differenziert zu betrachten ist: So konnte nachgewiesen werden, dass sich nicht alle Werkstoffkombinationen für eine weitere Verarbeitung eignen. So führen bereits geringe Mengen an PLA im PET-Rezyklat bzw. an Stärkeblend im PE-LD-Rezyklat, verglichen mit den Eigenschaften des reinen konventionellen Rezyklates, sowohl durch optische als auch technische Eigenschaftsveränderungen des entstehenden Kunststoffes nahezu zu einer Unnutzbarkeit. Auch die Kombination von PS und PLA – gemessen an den Werten des reinen PS – führt zu einer deutlichen Veränderung der werkstofflichen Kennwerte. Allerdings zeigten die Ergebnisse, dass bei der Verbindung dieser beiden Werkstoffe eine gute Anbindung der beiden Werkstoffphasen im entstehenden Werkstoffblends erfolgt ist, die zu neuen Werkstoffeigenschaften und damit einem neuen Werkstoff führt. Jedoch zeigten auch andere Werkstoffkombinationen, dass eine gute Anbindung zwischen den beiden absichtlich vermischten Kunststoffen erfolgen kann. So hat eine Vermischung von PE-LD mit PBAT oder dem hier untersuchten PLA-Blend keine signifikanten Einflüsse auf die Werkstoffeigenschaften und verändert somit nicht den ursprünglichen Charakter des Matrixmaterials. Diese Ergebnisse lassen zudem vermuten, dass auch aus einem durch diese Biopolymere verunreinigtem Rezyklat ein neuer Folienwerkstoff mit bekannten Eigenschaften entstehen könnte.

Auch die anaerobe Verstoffwechslung als Entsorgungsoption für Biopolymere wurde bisher kaum betrachtet. Hierfür erfolgte in dieser Arbeit die Anwendung zweier Verfahren in Anlehnung an bzw. nach VDI 4630, sowie eine Untersuchung in einer, an einer kommerziellen Biogasanlage angeschlossenen Bypass-Anlage. Die Ergebnisse zeigen bei allen Untersuchungsmethoden, dass generell fast alle kompostierbaren bzw. biologisch abbaubaren Biopolymertypen eine anaerobe Verstoffwechselbarkeit grundsätzlich möglich ist, diese allerdings nur schwer erfolgt. So zeigte sich, dass sich die verschiedenen Vorbehandlungen eher negativ oder nur sehr gering auf die anaerobe Verstoffwechselbarkeit von Biopolymeren auswirken. Dabei wurde zudem ein besonderes Augenmerk auf die Steigerung des Gasertrages bei der Verstoffwechslung von PLA gelegt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass weder der Einsatz eines typischen Prozessenzyms noch eine größere Menge an PLA im Substrat zu einer Gasertragssteigerung führen. Auch die Einflüsse der unterschiedlichen PLA-Typen selbst auf den Biogasertrag sind nur marginal. Allerdings zeigte sich, dass bei vielen Untersuchungen die natürliche Streuung des eingesetzten Inokulums über der Biogasproduktion des zu untersuchenden Biopolymers liegt. Trotzdem erfolgte eine Auswertung der ermittelten Ergebnisse, um eine generelle Tendenz feststellen und damit eine Beurteilung der anaeroben Verstoffwechslungsmöglichkeit vorzunehmen. Neben dieser Streuung konnten bei den Untersuchungsmethoden jedoch auch leichte Schwankungen innerhalb der Biogasproduktion der untersuchten Werkstoffe festgestellt werden. Diese konnten auf die verschiedenen Inokulen der unterschiedlichen, regionalen Biogasanlagen zurückgeführt werden. Daher wurde auch eine Untersuchung mit thermophilen Mikroorganismen durchgeführt. Dabei ergab die Auswertung der Analyse eine deutliche Steigerung des Gasertrages bei fast allen untersuchten Biopolymeren. Besonders deutlich zeigte sich dies beim PLA, so dass hier eine scheinbare Möglichkeit zur Verbesserung des Gasertrages festgestellt wurde. Bei der Auswertung der im unter annähernd realen Bedingungen im Bypass-System verstoffwechselten Werkstoffe zeigte sich zudem, dass die Wasseraufnahme und damit verbunden die Quellung einen entscheidenden Einfluss auf die anaerobe Verstoffwechselbarkeit von Biopolymerfolien hat. Hierbei konnte festgestellt werden, dass vor allem die Folien aus Celluloseregenerat und Stärkeblend ein deutliches Abbauverhalten zeigen. Während sich die erstgenannten Folie jedoch über die ganze Fläche eine Verstoffwechslung zeigt, konnte beim Stärkeblend vor allem ein Abbau der diskontinuierlichen Stärkephase festgestellt werden. Somit konnte jedoch eindeutig festgestellt werden, dass auch unter realen Bedingungen eine Biogasproduktion aus Biopolymeren und damit eine indirekte Verbrennung möglich scheint.

Für die Untersuchung der direkten Verbrennungseigenschaften von Biopolymeren erfolgte bereits eine Masterarbeit an der Hochschule Hannover. Daher sollten in der vorliegenden Arbeit die bekannten Ergebnisse vertieft und ökologisch bewertet werden. Dazu wurden die theoretisch zu erwartenden Heizwerte berechnet und diese mit den in der Masterarbeit analysierten Werten verglichen. Zu-

dem sollte anhand der Ergebnisse der Radiokarbonmethode die tatsächliche CO_2-Neutralität der zu verbrennenden Werkstoffe untersucht werden. Die Bewertung erfolgte dabei sowohl für eine direkte als auch eine indirekte Verbrennung. Die Auswertung der berechneten Heizwerte zeigte, dass die ermittelten Werte mit denen der in der Masterarbeit praktisch ermittelten übereinstimmen, so dass die thermischen Kennwerte ausschließlich von der elementaren Zusammensetzung der Werkstoffe abhängen. Bei der Beurteilung des Kohlenstoffes und damit verbunden des CO_2 hingegen musste bei den untersuchten Werkstoffen festgestellt werden, dass viele der untersuchten Werkstoffe nicht vollständig biobasiert sind und damit auch einen niedrigeren Gehalt an biogenen Kohlenstoff haben. Dies bedingt einen ebenfalls niedrigen Anteil an klimaneutralem CO_2, das bei der Verbrennung gebildet werden würde. So wiesen nur einige Biopolymere nach der Analyse des biogenen Kohlenstoffgehaltes einen vollkommen biobasierten Rohstoffgehalt auf, so dass bei diesen Werkstoffen das bei der Verbrennung freigesetzte CO_2 vollständig klimaneutral entstehen würde. Da sehr viele Biopolymere jedoch einen geringeren Kohlenstoffgehalt zeigen als die meisten konventionellen Kunststoffe, erfolgt bei einer Verbrennung ein etwas geringerer Energieeintrag, welcher jedoch mit einer geringeren CO_2-Produktion im Vergleich zu der gleichen Menge eines konventionellen Kunststoffes einhergeht. Somit kann bei dieser Entsorgungsoption trotzdem eine Einsparung an petrochemisch basiertem und damit klimaschädlichem CO_2 erreicht werden.

Somit konnten in dieser Arbeit grundlegende Erkenntnisse zur Entsorgung von Biopolymeren getroffen werden, die die Grundlage für weitere Diskussionen bieten, allerdings auch weiteren Forschungen bedingen.

8 Quellenverzeichnis

1. **Endres, H.-J., Kitzler, A.S. und Nelles, M.** Ökologische Nachhaltigkeit von Verpackungen. *DMZ.* 11/2008, S. 24 – 27.
2. **Endres, H.-J., Siebert-Raths, A.** *Technische Biopolymere.* München : Carl Hanser Verlag, 2009. ISBN:978-3-446-41683-3.
3. **European Bioplastics, IfBB.** *Driving the evolution of plastics.* Berlin : European Bioplastics e. V., 2012.
4. **BGB I. I S. 2379.** *Bundesgesetz vom 21. August 1998, Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen (Verpackungsverordnung - VerpackV). Dritte Verordnung zur Änderung der Verpackungsverordnung vom 24. Mai 2005. Artikel 1, 7. §16 Abs. 2.*
5. **Klauß, M. und Bidlingmaier, W.** Biologisch abbaubare Verpackungen im Materialkreislauf. Modellprojekt Kassel. Bauhaus-Universität Weimar; Professur Abfallwirtschaft : s.n. Fachtagung der Bauhaus-Universität Weimar; Vortrag Recycling 2003 (27. März 2003). online verfügbar unter: http://www.uni-weimar.de/Bauing/aufber/Professur/RC03/Vortrag Klauss RC03.pdf..
6. **Haldenwanger, H. H. M., Göttner, G.H.** Biologische Zerstörung der makromolekularen Werkstoffe. *Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Band 15.* Berlin : s.n., 1970.
7. **Groot, L., Paruschke, K. et.al.** *Biologisch abbaubare Werkstoffe im Gartenbau, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V.* Darmstadt : s.n., 2000.
8. **Presseportal.** Deutsche Umwelthilfe stoppt irreführende Werbekampagne von Danone. [Online] 15. November 2011. [Zitat vom: 15. Januar 2012.] http://www.presseportal.de/print/2148070-deutsche-umwelthilfe-stoppt-irrefuehrende-werbekampagne-von-danone.html.
9. —. Verbrauchertäuschung von Aldi und Rewe mit kompostierbaren Einkaufstüten. [Online] 11. April 2012. [Zitat vom: 12. April 2012.] http://www.duh.de/pressemitteilung.html?&no_cache=1&tx_ttnews[tt_news]=2818.
10. —. Nach ALDI lenkt auch REWE im Bioplastiktütenstreit ein. [Online] 25. April 2012. [Zitat vom: 29. April 2012.] http://www.duh.de/pressemitteilung.html?&tx_ttnews[tt_news]=2835.
11. **Endres, H.-J., Siebert, A. und Kitzler, A.-S.** Biopolymers – a discussion on end of life options. *Bioplastics Magazine 01/08.* S. 22 – 25.
12. **Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH.** *Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2009.* Alzenau : BVSE, 2010.

13. **Wagner, Jörg, et al., et al.** *Ermittlung des Beitrages der Abfallwirtschaft zur Steigerung der Ressourcenproduktivität sowie des Anteils des Recyclings an der Wertschöpfung unter Darstellung der Verwertungs- und Beseitigungspfade des ressourcenrelevanten Abfallaufkommens.* Dresden : im Auftrag des Umweltbundesamtes, 2012. ISSN 1862-4804.

14. **Klöden, Harald.** *PLA – Unser Beitrag für einen nachhaltigen Umgang mit Ressourcen.* BAUM Fachtagung : RE|PLA Cycle GmbH, 2012.

15. **Würdinger, E., Rommel, W., et. al.** *Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen: Vergleichende Ökobilanz für Loose-fill-Packmittel aus Stärke bzw. Polystyrol, BIfA - Bayerisches Institut für Angewandte Umweltforschung und -technik GmbH, Endbericht.* 2002.

16. **Thielen, Michael.** Recycling of Bioplastics. *Bioplastics Magazine 06/10.* 2010, S. 50-51.

17. **Brandrup, J., Bittner, M., Michaeli, W., Menges, G.** *Die Wiederverwertung von Kunststoffen.* München : Carl Hanser Verlag, 1995.

18. **Christiani, Joachim.** *Determinanten der Verwertungsfreundlichkeit von Verpackungsabfällen; Vortrag auf der Tagung „Entsorgungsfreundliche Kunststoffverpackungen – Stoffströme, Recycling und Nachhaltigkeit".* Osnabrück : Innoform Coaching, 2010.

19. **Menges, G., Michaeli, W., Bittner, M.** *Recycling von Kunststoffen.* München, Wien : Carl Hanser Verlag, 1992.

20. **Leo Wolters et al. (Hrsg.).** *Kunststoff-Recycling: Grundlagen - Verfahren - Praxisbeispiele.* München, Wien : Carl Hanser Verlag, 1997. ISBN: 3-446-18264-0.

21. **European Bioplastics.** *Fact Sheet: Mechanical Recycling.* Berlin : s.n., 12/2010.

22. **Plasticker-News.** *vom 06.04.2009, Bericht: PVA: Recycling von bioabbaubaren Kunststoffen.* Berlin : s.n., 2009.

23. —. *vom 23.03.2009, Bericht: NGR: Neue Technologien zur Wiederverwertung von Bio-Kunststoffen entwickelt.*

24. **Bonten, Uwe.** Recyling of Bioplastics Produktions Waste. *Bioplastics Magezine 06/10.* S. 52-53.

25. **Feichtinger, Klaus.** Recycling of Bioplastics. *Bioplastics Magazine 01/08.* S. 20-21.

26. **Schippers, Sebastian.** *Recyling von Polylactid für Verpackungsanwendungen.* Aachen : Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, 2012.

27. **Domestic Mixed Plastics.** *Packaging Waste Options, Final Project Report, WRAP, June 2008.*

28. Tabelle.info. [Online] HUG Industrietechnik und Arbeitssicherheit GmbH. [Zitat vom: 25. November 2011.] http://www.tabelle.info/recycling_code.html.

29. **Wenzel, Horst.** Hürden auf der Zielgeraden auf dem Weg zum Massenmarkt - Bioplastik kann noch nicht mit petrochemischen Packmitteln konkurrieren. 2011, Lebensmittel Zeitung.

30. **Kitzler, A.-S., et al., et al.** *Neue Verwertungswege.* München : Recycling Magazin, 2012. ISSN: 1433-4399.

31. **Plasticker-News.** *vom 20.03.2009, Bericht: NatureWorks: Biobasierte Kunststoffflaschen beim Recycling kein Hindernis. Berlin 2009.*

32. **Sohn, Gunnar.** *Pressetext Deutschland, Biokunststoffe erschweren Abfallentsorgung.* 30.04.2008.

33. **Cornell, David D.** *Biopolymers in the Existing Postconsumer Plastics Recycling.* Washington DC : Springer Science+Business Media, LLC 2007, 2007.

34. **NatureWorks LLC.** *Using Near-Infrared Sorting to Recycle PLA Bottles.* Minnetonka Blvd., Minnetonka, USA : NatureWorks LLC, 2008.

35. **Chilles, C. und Peel, St.** *Assessment of the rheology of PET containing various amounts of PLA.* London : Materials Knowledge Transfer Network, 2010. Proposal No.: 103443EC; Project No.: FS0085.

36. **PRO EUROPE s.p.r.l.** *PRO EUROPE's position on plastic carrier bags.* Brüssel, Belgien : PRO EUROPE s.p.r.l., Packaging Recovery Organisation Europe, 2011.

37. **NatureWorks LLC.** *NatureWorks® PLA in the Recycling Stream in the United States.* Minnetonka Blvd., Minnetonka, USA : NatureWorks LLC, 2005.

38. **BGBl. I S. 2379.** *Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen.*

39. **Niedersächsisches Umweltministerium [Herausgeber].** *Expertenkommission „Kunststoffindustrie in Niedersachesen am Leitbild einer nachhaltigen Entwicklung", Endbericht des Arbeitskreises 2 „biologisch abbaubare Kunststoffe".* Hannover : s.n., 1999. http://cdl.niedersachsen.de/blob/images/C982994_L20.pdf.

40. **Der Grüne Punkt.** – *Duales System Deutschland GmbH (Hrsg.): Broschüre „Europa kommt zum Punkt"; Köln, Stand: Oktober 2006.*

41. **Schüler, Kurt.** *Aufkommen und Verwertung von Verpackungsabfällen in Deutschland im Jahr 2009.* Dessau-Roßlau : Herausgeber: Umweltbundesamt, 2012. ISSN 1862-4804.

42. **Ohlhoff, J. (BMELV).** Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen - Die politischen Rahmenbedingungen in deutschland mit einm Blick auf Europa. Kongress "Zukunft Kunststoffverwertung 2008 - Effizienz im Blickpunkt" Vortrag. Krefeld : s.n., 11.-12.09.2008.

43. **BGBl. I S. 2860.** *Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen.*

44. **Wagner, L., Henning, J.** *Modellvorhaben zum Einsatz biologisch abbaubarer Werkstoffe im Catering-Bereich zweiter Regionen: Stadt und Landkreis Nordhausen und Landkreis Müritz. Abschlussbericht.* Sundhausen : s.n., 2003.

45. **European Bioplastics.** *Fact Sheet: Anaerobic digestion.* Berlin : s.n., 03/2010.

46. **Wilde, Bruno de.** Basics of Anaerobic Digestion. *Bioplastics Magazine 06/10.* 2010, 42-44.

47. **Schneider, F., Lebersorger, S., et.al.** *WieNaWARO – Beschreibung und praxisgerechte Planung von Umsetzungsprojekten zum Einsatz von Werkstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen; Veröffentlichung der Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Abfallwirtschaft.* Wien : s.n., 2005.

48. **Weiland, Peter.** *Biologischer Abbau von Polymerwerkstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe.* Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 1996.

49. **Wittmann, Ch. und Weiland, P.** *Untersuchungen zum anaeroben Abbau von Biopolymeren.* Braunschweig : Institut für Technologie, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), 1993. Institutsbericht M 191.

50. **Grundmann, V. und Wonschik, C.-R.** *Hydrolyse und anaerobe Co-Vergärung verschiedener biologisch abbaubarer Kunststoffe, aus MÜLL UND ABFALL.* Berlin : Erich Schmidt Verlag GmbH & Co. KG, 2011. Bd. 43. Jahrgang. ISSN: 0027-2957.

51. **Wonschik, Claus-Robert.** *Untersuchung der Vergärbarkeit verschiedener biologisch abbaubarer Kunststoffe.* Dresden : TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, 2011.

52. **Fritz, Thomas.** *Entwicklung, Implemetierung und Validierung eines praxisnahen Verfahrens zur Bestimmung von Biogas- bzw. Methanerträgen.* Rostock : Universität Rostock, 2008. ISBN: 978-3-86009-065-7.

53. **Oertig, Michael.** *Tüten aus BAW - Einführung, Nutzung, Erfahrungen in der Schweiz.* Glattbrugg, Schweiz : Axpo Kompogas AG, 2012. Präsentation am 12.09.2012.

54. **Piringer, T., Fischer, T.** *Kreislaufwirtschaft mit Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen. Voraussetzungen und Strategien. I.A. des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie (Hrsg.); Berichte aus Energie und Umweltforschung 14/2003.* Wien : s.n., 2003.

55. **Klauss, M.** *Degradation of Biologically Degradable Packaging Items in Home or Backyard Composting Systems. With a Special Focus on the Pilot Scale Field Test for Compostable Packaging in Kassel, Germany.* Berlin : Schriftenreihe des Lehrstuhls Abfallwirtschaft und des Lehrstuhls Siedlungswasserwirtschaft, 11. Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.), Rhombos-Verlag, 2004.

56. **Narocon Innovationconsulting [Hrsg.].** *Modellprojekt Kassel. Informationen über das weltweit einmalige Modellprojekt rund um die Vermarktung und Verwertung von kompostierbaren Verpackungen aus biologisch abbaubaren Werkstoffen. In Kooperation mit Lichtl Sustainability Communications und IBAW.* Berlin : s.n., 2003.

57. **.Lichtl Sustainability Communications.** *Demonstrationsversuch zur Anwendung von kompostierbaren Verpackungen in Handel und privaten Haushalten unter besonderer Berücksichtigung der Fehlwurfproblematik bei der Erfassung und Verwertung über die kommunale Bioabfallsammlung - Durchführungsphase.* . Hofheim am Taunus : Endbericht, 2003.

58. **BGBl. I S. 2955.** *Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden.*

59. **BGB I.S.,.** *Entwurf zur Novellierung der Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden.* Berlin : s.n., 2012.

60. **BGBI. I S. 1504, 1505.** *Entwurf zur Novellierung der Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden.* Berlin : s.n., 2007.

61. **Lörcks, J.** *Biokunststoffe.* Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2005.

62. **BGBl. I S. 2524.** *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln.*

63. **BGBl. I S. 1634, ber. S. 2255.** *Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien.*

64. **BGBl. I S. 1634.** *Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (Biomasseverordnung - BiomasseV).*

65. **Laußmann, C., Endres, H.-J., Giese, U., Kitzler, A.-S.** Verbrennungsverhalten von Biopolymeren und energetische Nutzung. *KGK – Kautschuk, Gummi, Kunststoffe.* 10/2010, S. 446 – 452, 2010.

66. **Laußmann, C.** *Entsorgungseigenschaften von Biopolymeren; Masterarbeit, FH Göttingen & FH Hannover.* Göttingen, Hannover : s.n., 2009.

67. **Endres, H.-J., Laußmann, C., Giese, U., Kitzler, A.-S.** Biopolymere als Energieträger. *Kunststoffe.* 08/2010, S. 103 – 106, 2010.

68. **Laußmann, C., Endres, H.-J., Giese, U., Kitzler, A.-S.** Disposal of Biopolymers via Energy Recovery. *Bioplastics Magazine.* 2010, 01.

69. **Endres, H.-J., Laußmann, C., Giese, U., Kitzler, A.-S.** Biopolymers as a Source of Energy. *Kunststoffe international.* 08/2010, S. 83 – 85, 2010.

70. **BGBl. I S. 3830.** *17. BimSchV - Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes; erstes Inkrafttreten Dez. 1990, Fassung der Bekanntmachung vom 14. August 2003, letzte Änderung die durch Artikel 2 der Verordnung von Jan. 2009.*

71. **Bottenbruch, Ludwig und Binsack, Rudolf.** *Polyamide - Kunststoff-Handbuch 3/4. Technische Thermoplaste.* München : Carl Hanser Verlag, 1998. ISBN: 978-3-446-16486-4.

72. **Baur, Erwin, et al., et al.** *Saechtling Kunststoff Taschenbuch.* München, Wien : Carl Hanser Verlag , 2007; 30. Ausgabe. ISBN: 978-3-446-40352-9.

73. **Domasius Nwabunma, Thein Kyu.** *Polyolefin Blends.* Hoboken, New Jersey : Wiley, 2008. ISBN: 978-0-471-79058-7.

74. **DIN CERTCO.** Zertifizierungsprogramm biobasierter Produkte nach ASTM 6866. *DIN CERTCO.* [Online] November 2010. [Zitat vom: 05. Oktober 2011.] http://www.dincertco.de/de/downloads.html?mapid=downloads&hit=4&lan=de&mandanti

d=58&pb_rewrite=1&&REQUEST_URI=/de/downloads.html&HTTP_REFERER=http://www.dincertco.de/de/sitemap.html&katid=298.

75. **Vincotte.** Certification - C14 Dating Method. *Vincotte.* [Online] 2011. [Zitat vom: 16. Oktober 2011.] http://www.okcompost.be/en/home/ , Dokumentation.
76. **ASTM-D6866-04.** Standard Test Methods for determing the biobased Content of natural range Materials using radiocarbon and isotope radio mass spectrometry analysis. West Conshohocken, United States : ASTM International, 2004.
77. **DIN CERTCO.** *DIN CERTCO.* [Online] [Zitat vom: 05. Oktober 2011.] http://www.dincertco.de/de/recherche_ueber_die_norm.html.
78. **Vincotte.** Zertifizierung - OK biobased und Gebrauch der Logos. *Vincotte.* [Online] 2011. [Zitat vom: 16. Oktober 2011.] http://www.okcompost.be/en/home/ , Dokumentation.
79. —. *Vincotte.* [Online] [Zitat vom: 16. Oktober 2011.] http://www.okcompost.be/en/recognising-ok-environment-logos/ok-biobased/.
80. **DIN CERTCO.** Zertifizierung von biobasierten Produkten. *DIN CERTCO.* [Online] November 2010. [Zitat vom: 16. Oktober 2011.] http://www.dincertco.de/de/downloads.html?mapid=downloads&hit=4&lan=de&mandantid=58&pb_rewrite=1&&REQUEST_URI=/de/downloads.html&HTTP_REFERER=http://www.dincertco.de/de/sitemap.html&katid=298.
81. **Finch, C. A.** *Polyvinylalkohol Developments.* Chihester, England : John Wiley & Sons Ltd., 1992.
82. **Vogel, Christian.** *Charakterisierung der thermischen und mechanischen Eigenschaften von Polyhydroxyalkanoat (PHA) Homopolymeren, Copolymeren und Polymermischungen.* Essen : Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen, Standort Essen, 2008.
83. **Wintermantel, Erich und Ha, Suk-Woo.** *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren.* Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag , 2002. ISBN: 3-540-41261-1.
84. **Rampf, H. und Schaumann-Eckel, S.** *Organische Chemie- Aufbauwissen.* München : Mentor GmbH, 2001. Bd. 681. 3-580-63681-2.
85. **Holzner, Dieter.** *Chemie- für Technische Assistenten in der Medizin und in der Biologie.* 4. Weinheim : WILLEY-VCH, 2001. 3-527-30340-5.
86. **Jahn, Daniela.** *Herstellungsmöglichkeiten von Polylactid (PLA) und die daraus resultierenden Eigenschaften.* Hannover : IfBB-Institut für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe, Hochschule Hannover, 2011.
87. **Michaeli, W. und Greif, H.** *Technologie der Kunststoffe-Lern-und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung.* 2. München, Wien : Hansa, 1998.

88. **Schwarz, O., et al., et al.** *Kunststoffkunde - Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung der Thermoplaste, Duroplaste,und Elastomere.* 8. Würzburg : Vogel, 2005.

89. **Heinemann, M.** *Synthese von Poly-L-Lactid Homo und Copolymere mittels reaktiver Extrusion, Einflussfaktoren und Modifizierungsmöglichkeiten.* 1. Aachen : Shaker Verlag, 2009.

90. **AKRO-PLASTIC GmbH.** *AKROMID® S – das Biopolymer unter den technischen Kunststoffen.* Niederzissen : AKRO-PLASTIC GmbH, 2012.

91. **Braskem S. A.** Braskem. *Green Products* . [Online] 2012. [Zitat vom: 22. Juli 2012.] http://www.braskem.com.br/site.aspx/green-products.

92. —. Braskem. *From Brazil to the world.* [Online] 2011. [Zitat vom: 22. Juli 2012.] http://www.braskem.com.br/plasticoverde/eng/unidade-industrial.html.

93. **Oberhoff, Ralph Wilhelm.** *Modifizierung und Verarbeitung von Poly(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure) (PHBV) mit kugelförmigen Mikropartikeln.* Dresden : Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, 2005.

94. **Tänzer, W.** *Biologisch abbaubare Polymere.* Stuttgart : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2000.

95. **Endres, H.-J., Kammerstetter, H. und Hobelsberger, M.** Plastification Behaviour of Different Native Starches. *Stärke/Starch.* 1994, Bd. 46, S. 474 – 480.

96. **Domininghaus, H.** *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften; 5.Auflage.* Berlin [u.a.] : s.n., 1998.

97. **DIN 51732.** *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff - Instrumentelle Methoden.* Berlin : Beuth Verlag, 2007.

98. **Elementar Analysensysteme GmbH.** *Bedienungsanleitung vario EL.* Hanau : Elementar Analysensysteme GmbH, 1998.

99. **Kanz, Karl.** *Methodentraining - Chemie.* Hallbergmoos : STARK Verlagsgesellschaft mbH & Co. KG, 2011. 978-3-89449-650-0.

100. **Liebig, Justus von.** *Anleitung zur Analyse organischer Körper.* Braunschweig : Vieweg, 1837. http://gdz.sub.uni-goettingen.de/dms/load/img/?IDDOC=293888.

101. **Elementar Analysensysteme GmbH.** Produktdatenblatt vario EL cube. [Online] Elementar Analysensysteme GmbH, 2012. [Zitat vom: 29. Januar 2012.] http://www.elementar.de/produkte/anwendungen/chemische-analyse/vario-el-cube/.

102. **Duddeck, Helmut.** *"Spektroskopie in der Organischen Chemie - Elementaranalyse" Vorlesung Organische Chenie.* Hannover : Universität Hannover, 2007. http://www.akoci.uni-hannover.de/ak-duddeck/pdf/pdf-spektro-info/Elementaranalyse.pdf.

103. **Bowman, Sheridan.** *Radiocarbon dating.* s.l. : University of Carlifornia Press, 1990.

104. **Currie, Lloyd A.** *The remarkable metrological history of radiocarbon dating (II).* Gaithersburg, U.S.A. : National Institute of Standards and Technology, 2004. Bd. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. ISSN 0160-1741.

105. **Kitzler, A.-S., et al., et al.** *Basics of the 14C-Methode.* Mönchengladbach : Bioplastcs Magazine, 2012. ISSN: 1862-5258.

106. **Becker-Heidmann, Peter.** *Die Tiefenfunktionen der natürlichen Kohlenstoff-Isotopengehalten von vollständige dünnschichtweise beprobten Parabraunerden und ihre Relation zur Dynamik der organschen Substanz in diesen Böden; Dissertation.* Hamburg : Hamburger Budenkundliche Arbeiten, 1989. ISSN: 0724-6382.

107. **TÜV Rheinland.** *Agroisolab.* [Online] 2011. [Zitat vom: 07. Oktober 2011.] http://www.agroisolab.de/de/unterscheidung_biogen_fossil.html.

108. **Lindner, Helmut.** *Physik für Ingenieure.* München : Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2001/2003. ISBN: 3-446-21703-7.

109. **Tippler, Paul A.** *Physik.* Heidelberg, Berlin : Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 1994/2000. ISBN 3-86025-122-8.

110. **ASTM-D6866.** Standard Test Methods for determing the biobased Content of natural range Materials using radiocarbon and isotope radio mass spectrometry analysis. West Conshohocken, United States : ASTM International, 2011.

111. **Beta Analytic Inc.** *Explanation of results - biobased Analyses unsing ASTM-D6866-11.* Miami : s.n., 2011.

112. —. *Explanation of results - biobased Analyses unsing ASTM-D6866-08.* Miami : s.n., 2010.

113. **Hering, Wilhelm T.** *Angewandte Kernphysik: Einführung und Übersicht.* Stuttgart, Leipzig : Teubner Verlag, 1999. ISBN: 3-519-03244-9.

114. **ASTM-D6866-04.** Standard Test Methods for determing the biobased Content of natural range Materials using radiocarbon and isotope radio mass spectrometry analysis. West Conshohocken, United States : ASTM International, 2004.

115. **Kromer, Bernd.** *Bestimmung des fossilen Kohlenstoffanteils mit 14C.* Heidelberg : Heidelberger Akademie der Wissenschaften, 2009.

116. **Braun, R.** *Biogas - Methangärung organischer Abfallstoffe.* Wien, New York : Springer Verlag KG, 1982. ISBN 3-211-81705-0.

117. **DIN 5499.** *Brennwert und Heizwert – Begriffe.* Berlin : Beuth-Verlag, 1972.

118. **Brandt, F.** *Brennstoffe und Verbrennungsrechnung.* Essen : Vulkan-Verlag GmbH, 1999. 3. Auflage.

119. **Kaltschmitt, M. und Hartmann, H.** *Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren.* Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2001.

120. **Kohlgrüber, K.** *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder, Grundlagen, Technologie, Anwendungen.* München : Carl Hanser Verlag, 2007.

121. **Keim, Wilhelm.** *Kunststoffe - Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen.* Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006; 1. Auflage.

122. **Michaeli, W., et al., et al.** *Technologie der Kunststoffe.* München : Carl Hanser Verlag München, 1998 (2. Auflage).

123. **Grellmann, Wolfgang und Seidler, Sabine.** *Kunststoffprüfung.* München, Wien : Carl Hanser Verlag, 2005. ISBN: 3-446-22086-0.

124. **Illing, G. und Hobe, D. v.** *FRESENIUS' JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY - Manometrische Bestimmung sehr kleiner Wassergehalte in hochpolymeren Stoffen.* Heidelberg : Springer, 1966. Volume 230, Number 6 (1967).

125. **DIN 54811_1984-05.** *Prüfung von Kunststoffen; Bestimmung des Fießverhaltens mit einem Kapillar-Rheometer.* Berlin : Beuth, 1984.

126. **Frick, A. und Stern, C.** *Praktische Kunststoffprüfung.* München, Wien : Carl Hanser Verlag, 2011.

127. **Michaeli, Walter.** *Einführung in die Kunststoffverarbeitung.* München, Wien : Calr Hanser Verlag, 2006. ISBN: 3-446-40580-1.

128. **DIN EN ISO 1133.** *Kunststoffe - Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten.* Berlin : Beuth, 2005.

129. **DIN EN ISO 527-1 /-2.** *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen.* Berlin : Beuth, 1996.

130. **DIN EN ISO 179.** *Kunststoffe - Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit.* Berlin : Beuth, 2006.

131. **DIN EN ISO 75-1/-2.** *Kunststoffe - Bestimmung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur.* Berlin : Beuth, 2004.

132. **Hellerich, Walter, Harsch, Günther und Haenle, Siegfried.** *Werkstoff Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte.* München, Wien : Carl Hanser Verlag, 2001. ISBN: 3-446-22559-5.

133. **Hunt, G. J.** *Size Exclusion Chromatography.* New York : Chapman & Hall, 1979.

134. **Brenner, Axel.** *Hochverzweigte Strukturen auf der Basis von Polyestern und Polyamiden.* München : Herbert Utz Verlag, 1996. ISBN: 3-89675-122-0.

135. **Steinbüchel, Alexander und Oppermann-Sanio, Bernd.** *Mikrobiologisches Prkatikum: Versuche und Theorie.* Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2003. ISBN: 978-3-642-17702-6.

136. **Schmaljohann, D.** *Funktionalisierung von von hochverzweigten Polyestern für den Einsatz als Beschichtungs- und Blendmaterial.* München : Herbert Utz Verlag, 1998.

137. **Frick, A. und Stern, C.** *DSC-Prüfung in der Anwendung.* München, Wien : Carl Hanser Verlag, 2006. ISBN 3-446-40563-1.

138. **Ren, Jie.** *Biodegradable Poly (Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications.* Berlin, heidelberg, New York : Springer Verlag, 2011. ISBN: 3-642-17595-3.

139. **Dipl.-Min. Marlies Schwitzke .** REM/ EDX. *CMA.* [Online] Universität Kiel. [Zitat vom: 01.. August 2012.] http://www.tf.uni-kiel.de/cma/html/rem_edx.html#EDX.

140. **1774/2002, EG Richtlinie.** *Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte.* Brüssel : Europäisches Parlament und Rat , 2002.

141. **Stieß, Matthias.** *Mechanische Verfahrenstechnik 2.* Berlin, heidelberg, New York : Springer Verlag, 1997. ISBN: 3-540-55852-7.

142. **Engler, N., et al., et al.** *Der ORGA-Test: Entwicklung eines Testverfahrens zur praxisnahen Beurteilung der Fermenterbiologie von NawaRo-Biogasanlagen.* Gülzow : Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe ; FNR (Hrsg.): Gülzower Fachgespräche : Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses. 35., 2011. ISBN 978-3-942-147-03-3, S. 32 - 44.

143. **VDI 4630.** *Vergärung organischer Stoffe - Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche.* Berlin : Verein Deutscher Ingenieure, Beuth Verlag, 2006.

144. **Engler, Nils.** *Diskussion mit Constanze Uthoff und Ann-Sophie Kitzler um die Einsetzbarkeit eines Bypass-Systems zur Durchführung der Übertragung der anaeroben Vergärung von Biopolymeren in die Praxis - Gespräch vom 07.März; gezeichnet nach Vorgaben durch Nils Engler.* Hannover : Telephonat und Mail März 2012, 2012.

145. **DIN EN ISO 62.** *Plastics - Determination of water absorption.* Berlin : Beuth, 1999.

146. **DIN 51900-1.** *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe – Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und der Berechnung des Heizwertes – Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren.* Berlin : Beuth Verlag, 2005.

147. **Lucas, G.** *Prüfbericht „Brennwertbestimmung von Biopolymeren"; DIK-Projekt-Nr. 2097.* Hannover : DIK, 2008.

148. **Littmann, A., et al., et al.** *Repetitorium der Technischen Thermodynamik.* Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 1995.

149. **Hahne, E.** *Technische Thermodynamik: Einführung und Anwendung, 4. Auflage.* München, Wien : Oldenbourg Wissenschaftlicher Verlag, 2004.

150. **METTLER TOLEDO GmbH.** *DSC-Kurven interpretieren; Teil 1: Dynamische Messungen.* Scherzenbach - Schweiz : METTLER TOLEDO GmbH, Analytical, 2000.

151. **Pongratz, S.** *Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch.* Erlangen : Universität Erlangen, 2000.

152. **Schaumann BioEnergy GmbH.** *BC.ZYM.* Pinneberg : Schaumann BioEnergy GmbH, 2011. http://www.schaumann-bioenergy.eu/PDF/de/pro_bc_zym_de_2009_10.pdf.

153. **Frick, A. und Stern, C.** *DSC-Prüfung in der Anwendung.* München, Wien : Carl Hanser Verlag, 2006.

154. **Epiktet (Autor), Kurt Steinmann (Übersetzer).** *Handbüchlein der Moral.* Ditzingen : Reclam Verlag, Philipp, jun. GmbH, 2008. ISBN 978-3150106600.

9 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich

- die vorliegende Dissertationsschrift selbstständig angefertigt,
- keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt,
- die wörtlich oder dem Inhalt nach aus fremden Arbeiten entnommenen Stellen, bildlichen Darstellungen, Diagramme, Tabellen und dergleichen als solche genau kenntlich gemacht und
- keine unerlaubte fremde Hilfe in Anspruch genommen habe.

Die vorliegende Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungskommission vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Hannover, 12. November 2012

Thesen

Zielstellung der Arbeit

Seit einigen Jahren steigt die Nachfrage nach Kunststoffen aus nachwachsenden Rohstoffen und biologisch abbaubaren Werkstoffen unentwegt. Gerade im Verpackungsbereich stand dabei in der Vergangenheit ausschließlich die Kompostierbarkeit als Entsorgungsmöglichkeit im Vordergrund, so dass weitere Optionen für die Abfallbehandlung dieser Werkstoffe kaum näher untersucht worden sind. Allerdings rückt zunehmend die erneuerbare Rohstoffbasis für langlebige Biokunststoffe gegenüber der biologischen Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit als Entsorgungsoption in den Vordergrund. Damit müssen zwangsläufig auch andere Entsorgungsoptionen als die Kompostierung in Betracht gezogen werden. Zudem kann durch eine intelligente Entsorgung von Biopolymeren nicht nur auf der Rohstoffseite, sondern auch auf der Entsorgungsseite ein zusätzlicher Beitrag zur Nachhaltigkeit der Werkstoffe geleistet werden: So ergibt sich ein vollständiges Bild der Umweltwirkung dieser neuartigen Werkstoffe erst bei der Abschätzung des gesamten Lebensweges, der insbesondere auch Entsorgungsoptionen neben der Kompostierung mit einbezieht. So kann durch die Kaskadennutzung der Biomasse, aus der zunächst die biobasierten Werkstoffe hergestellt, die nach Gebrauch intelligent verwertet werden, ein äußerst effektiver und nachhaltiger Ansatz zur Ressourceneffizienz und CO_2-Minderung dargestellt werden. Daher solle in der vorliegenden Arbeit eine Analyse einiger, bisher weitestgehend noch unerforschten technischen Ansätze zur Entsorgung dieser Werkstoffe erfolgen. Dabei sollen hauptsächlich die Möglichkeiten des werkstofflichen Recyclings und der Biogasproduktion aus Biopolymeren untersucht werden, sowie eine Bewertung der CO_2-Neutralität bei einer Verbrennung erfolgen.

Zunächst soll daher in der vorliegenden Arbeit das Recycling von Biopolymeren untersucht werden, zu dem es bisher keine wissenschaftlichen Untersuchungen gibt. Eine Betrachtung erfolgt allerdings in zwei Schritten: So soll sowohl das sortenreine Recycling von Biokunststoffen, sowie das Recycling von konventionellen, durch Biopolymere kontaminierten Kunststoffabfallströmen untersucht werden. Den Untersuchungen zur Auswirkung der Kontaminierung von Abfallströmen mit Biopolymeren soll dabei ein besonderer Stellenwert beigemessen werden. Anschließend werden bei beiden Recycling-Typen die rheologischen und mechanischen Eigenschaften werkstofflich untersucht und bewertet. Weiterhin muss auch die Verbrennung von Biopolymeren bewertet werden. Hierbei wird als wichtigster Zusatznutzen Energie bereitgestellt, die, je nach Höhe des Anteiles an nachwachsenden Rohstoffen im zu verbrennenden Werkstoff, CO_2-neutral gewonnen werden kann. Daher werden verschiedene Biopolymere auf ihre Neutralität überprüft, um das ökologische Potential der Verbrennung als Entsorgungsoption zu bewerten. Diese Bewertung betrifft dabei auch die indirekte Verbren-

nung von Biopolymeren durch die Verstoffwechslung zu Biogas. Diese bisher kaum betrachtete Entsorgungsmöglichkeit soll anhand verschiedener Laborfermenter und einem entwickelten Bypass-System grundlegend untersucht werden.

Diese Untersuchungen dieser verschiedenen Entsorgungsoptionen von Biopolymeren sollen maßgebend für weitere Forschungsvorhaben auf diesem Gebiet und zukünftige politische Diskussionen sein.

Hauptaussagen der Arbeit

Die Wiederverwertung von Kunststoffen durch Recycling und damit die Herstellung von Sekundärrohstoffen durch ein werkstoffliches Verwerten erscheint zunächst als die nachhaltigste Lösung, um Biokunststoffe zu entsorgen. Durch das erneute Aufbereiten der Werkstoffe und damit verbunden durch weitere Gebrauchsphasen kann hier ein Zusatznutzen erzeugt werden, der die Nachhaltigkeit der Biopolymere erhöht. Aber auch die Verbrennung, direkter oder indirekter Natur, leistet einen wertvollen Beitrag: Durch die thermische Verwertung der biogenen Rohstoffe wird ein zusätzlicher energetischer Nutzen geschaffen. Die Energie wird dabei weitestgehend CO_2-neutral bereitgestellt, wenn die verbrannten Materialen überwiegend aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen. Diese Entsorgungsoptionen einschließlich der begleiteten Untersuchungen wurden bisher für Biopolymere nicht durchgängig erforscht, so dass vor diesem Hintergrund im Rahmen der vorliegenden Arbeit zielgerichtete Untersuchungen zum Recycling ausgewählter Biopolymere, sowie zur Biogasproduktion und Verbrennung durchgeführt werden sollen.

Die Ergebnisse sollen zeigen, dass ein sortenreines Recycling der meisten in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe ohne Bedenken ähnlich den petrochemischen Polymerwerkstoffen möglich ist, da bei vielen Biopolymeren nach einer vermehrten thermo-mechanischen Belastung kaum Veränderungen in der Werkstoffstruktur festgestellt werden kann. Allerdings werden – ähnlich den konventionellen Kunststoffen – die als Polyester vorliegenden Biopolymeren schneller erste Schädigungen zeigen, die auch zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften führen werden. Somit soll anhand dieser Untersuchungen bewiesen werden, dass keine andere Handhabung als wie für petrochemisch-basierte Kunststoffe notwendig ist. Bei der Vermischung von konventionellen Kunststoffen mit Biopolymeren sollen durch die Ergebnisse festgestellt werden, dass diese Art des Recyclings differenziert zu betrachten ist: So kann nicht anhand eines schlechten Einzelfalles (der bereits bekannten schlechten Mischbarkeit von PET mit PLA) auf alle weiteren geschlossen werden. Anhand dieser Untersuchungen soll die gegenwärtig größte Besorgnis der Entsorger – die mögliche Kontamination bestehender Recyclingströme durch die bereits auf dem Verpackungsmarkt befindlichen Biopolymere – verringert werden. Daher soll in dieser Arbeit eine Analyse der anzunehmenden Wege von Biopolymeren im

Abfallstrom erfolgen und die potentielle Kontaminationsgefahr der bestehenden Wege konventioneller Kunststoffe abgeschätzt werden.

Mit der Untersuchung zur anaeroben Verstoffwechslung von Biopolymeren soll eine neue Entsorgungsmöglichkeit für Biopolymere untersucht werden. Da diese bisher kaum betrachtet wurde, soll anhand der vorliegenden Untersuchungen grundlegende Aussagen zu dieser Möglichkeit getroffen werden. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass eine Verstoffwechslung der biologisch abbaubaren bzw. als kompostierbar zertifizierten Biopolymere möglich ist, da in einer Biogasanlage aus organischen Substraten in mehreren Schritten und unter anaeroben Bedingungen Biogas produziert wird – ganz ähnlich einer Kompostierung, die allerdings aerob erfolgt.

Bei der Untersuchung der Verbrennungseigenschaften soll auch für Biopolymere bewiesen werden, dass die thermischen Kennwerte ausschließlich von der elementaren Zusammensetzung der Werkstoffe abhängen. Dabei soll für diese neuartigen Werkstoffe endgültig festgestellt werden, wie hoch der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen und damit verbunden wie neutral das entstehende CO_2 ist.

Wissenschaftliche Wertung der Ergebnisse

In dieser Arbeit erfolgten grundlegende Analysen zur Entsorgung von Biopolymeren und deren Diskussion. Viele der Untersuchungen wurden erstmals an diesen Werkstoffen durchgeführt, so dass auf nur wenige wissenschaftliche Erkenntnisse (ausschließlich zur anaeroben Verstoffwechslung von Biopolymeren) zurückgegriffen werden konnte. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen sollten dabei sowohl bereits bekannte Ergebnisse untermauern als auch die Forschung daran vorantreiben und damit die öffentliche Meinung zu Biopolymeren und ihrer Entsorgung positiv beeinflussen. Dabei wurde in der vorliegenden Arbeit ein besonderes Augenmerk auf die grundlegenden Untersuchungen ohne eine auf die Werkstoffe vorgenommene Spezialisierung des jeweiligen Systems gelegt, wie es teilweise in den bekannten Forschungsarbeiten erfolgt.

Die dafür genutzten Methoden sollten sich dabei fast ausschließlich als sehr wirksam für die durchzuführenden Untersuchungen herausstellen. Als besonders geeignet schienen dabei die Untersuchungsmethoden zur anaeroben Verstoffwechselbarkeit; waren zwei der Untersuchungsmethoden ursprünglich für eine vergleichende Quantifizierung der biologischen Aktivität von Biogasfermentern entwickelt worden, konnte eine gute Eignung für die in dieser Arbeit erforderlichen Untersuchungen nachgewiesen werden. Auch die selbstentwickelte Methode (Bypass-System) zeigte eine gute Wirksamkeit, auch wenn sie noch weiterentwickelt werden könnte, um eine noch bessere Kontinuierlichkeit zu erwirken. Auch die weiteren Methoden zur Analyse von Biopolymeren stellten sich als sehr wirksam heraus: So konnten besonders durch die chemischen (Elementaranalyse, Radiokarbonmethode, GPC) und kalorimetrischen (DSC, Bomben-Kalorimeter) Analysen wichtige Erkenntnisse zu

den untersuchten Werkstoffen gewonnen werden. Allerdings konnten auch weniger günstige Analysenmethoden festgestellt werden: So sind nicht alle mechanischen Prüfungen im Rahmen der Recyclinguntersuchungen gleichermaßen wirksam (bspw. die Zugprüfung durch die Phasenbildung der Komponenten). Generell sind die genutzten Methoden jedoch als sehr wirksam anzusehen.

Trotzdem ergaben sich aus den wissenschaftlichen Analysen weitere Fragestellungen zu den untersuchten Entsorgungsmöglichkeiten: So sollte für das Pre-Consumer Recycling neben weiteren Materialien und zusätzlichen Recyclingschritten vor allem eine Vermischung von Rezyklat mit Neuware betrachtet werden. Die Beimischung des mehrfach belasteten Materials sollte dabei in unterschiedlichen Mengenanteilen erfolgen, um eine genaue Aussage über die maximal zuführbare Menge zu erhalten. Ebenso sollten sowohl die reinen rezyklierten als auch die mit der Neuware vermischten Werkstoffe zu ihren typischen Anwendungen wie Folien oder formstabilen Produkten verarbeitet werden und deren Eigenschaften untersucht genau werden. Dies gilt ebenso für potentielle Produkte aus dem Rezyklat von Verbraucherabfällen (Post-Consumer). Bei diesen bleibt zudem derzeit offen, ob die in dieser Arbeit angenommenen Wege bei einer Abfallsortierung tatsächlich eingehalten würden. Zwar ist laut Literatur nachgewiesen, dass die verschiedenen Biopolymere sich durch ihr NIR-Spektrum unterscheiden, jedoch sollte wissenschaftlich untersucht werden, inwieweit eine tatsächliche Sortierung aus einem realen Abfallstrom hierdurch möglich ist. Sollte bei diesen Untersuchungen festgestellt werden, dass eine Sortierung möglich ist, müsste außerdem eine Untersuchung der Kontamination von Biopolymeren mit konventionellen Kunststoffen erfolgen, um zu erforschen, inwieweit herkömmliche Kunststoffe das Rezyklat von Biopolymeren hinsichtlich Verarbeitung und Materialeigenschaften beeinflussen.

Bei den Untersuchungen zur anaeroben Verstoffwechslung von Biopolymeren konnte in den durchgeführten Untersuchungen festgestellt werden, dass eine Vergärung mit einem mesophilen Inokulum für Biopolymere nur schwer erfolgt. In weiterführenden Untersuchungen sollte an Möglichkeiten geforscht werden, die Verstoffwechslung dieser Werkstoffe zu verbessern. So sollte untersucht werden, ob eine Vorstufe (bspw. eine vorgeschaltete Hydrolyse) den anaeroben Abbau dieser Werkstoffe verbessert. Auch andere Enzyme sollten hierbei genauer untersucht werden. Zudem ist eine weitere Forschung an der Verstoffwechslung mittels thermophiler Mikroorganismen zu empfehlen.

Bei der direkten Verbrennung von Biopolymeren hingegen müssen vor allem noch die potentiell bei der Verbrennung entstehenden Schadstoffe näher untersucht werden. Zwar konnte in der bereits durchgeführten Masterarbeit nachgewiesen werden, dass das Schadstoffpotential lediglich von der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Verbrennungstemperatur abhängig ist, jedoch wurden diese Untersuchungen nur an reinen, unadditivierten Werkstoffen durchgeführt. Somit sollten noch weitere Untersuchungen an realen Biopolymerabfallprodukten erfolgen.

Allgemeine Bedeutung der Ergebnisse

Eine besondere Aktualität bekam während der Bearbeitung der vorliegenden Arbeit eine Feststellung des Stoikers Epiktet. So stellt dieser Philosoph in seinem Handbüchlein der Moral fest:

> „Ταράττει τοὺς ἀνθρώπους οὐ τὰ πράγματα, ἀλλὰ τὰ περὶ τῶν πράγματων δόγματα - Nicht die Tatsachen beunruhigen die Menschen, sondern ihre Meinungen über die Tatsachen"

Für die neuartigen Biopolymere und daraus hergestellter Produkte wurden in der Vergangenheit kaum Untersuchungen der verschiedenen Entsorgungsmöglichkeiten durchgeführt. Dies führte dazu, dass u. a. von der Deutschen Umwelthilfe e. V. diese nicht ausreichend analysierten und kommunizierten Entsorgungswege von Biopolymeren gerügt und gerichtlich thematisiert wurden. Dabei wurde vermehrt eine Verbrauchertäuschung kritisiert, da die Werkstoffe als besonders umweltfreundlich beworben wurden.

Die DUH hingegen berief sich in den angestrebten Unterlassungsklagen u. a. auf die ungeklärte und ungeregelte Entsorgung der beworbenen Werkstoffe, so dass nicht von einer besonderen Umweltfreundlichkeit ausgegangen werden kann. In den unterschiedlichen Auseinandersetzungen wurde sich jedoch nicht auf Tatsachen – wie bspw. wissenschaftliche Untersuchungsergebnisse – bezogen, da hier bisher eine durchgängige Betrachtung fehlte. Daher erfolgte eine sehr emotional geführte Argumentation, die sich ausschließlich auf Vermutungen und Meinungen beruhte. Durch die hier durchgeführten Untersuchungen konnten nun Tatsachen geschaffen werden, die in zukünftigen Diskussionen vermutlich Meinungen ersetzen und damit zu einer Beruhigung der Situation führen können. So konnte anhand der vorliegenden Ergebnisse die gegenwärtig größte Besorgnis der Entsorger, die mögliche Kontamination der bestehenden Recyclingströme durch Biopolymere, einzig anhand der gewonnenen Fakten objektiv bewertet werden. Zudem entstehen durch eine gezielte Sortierung von Biopolymeren neue wirtschaftliche Potentiale: So kann in Zusammenhang mit einer gezielten Aufreinigung der sortierten Werkstoffe die Verfügbarkeit der jeweiligen Materialien erhöht und in Zukunft dadurch eine Marktregulierung erwirkt werden. Darüber hinaus kann es durch eine Nutzung der gewonnenen Rezyklate für einfache Anwendungen (geringere Preise) zu einem endgültigen Marktdurchbruch dieser Werkstoffe kommen. Somit konnte – da zukünftig vermehrt Biopolymere in den Abfallstoffen zu finden sein werden – wertvolle Erkenntnisse gewonnen, die für die zukünftige Abfallbehandlung maßgeblich sind.

Zudem konnte festgestellt werden, dass auch eine thermische Verwertung ohne Bedenken möglich ist und somit auch diese Entsorgungsoption für Biopolymere ohne Bedenken diskutiert werden kann. Da hierbei, bei einem hohen Gehalt an nachwachsenden Rohstoffen im Werkstoff, die gewonnene Energie zu einem großen Teil CO_2-neutral bereitgestellt werden kann, ist diese Entsorgungsmöglich-

keit zu befürworten. Diese CO_2-Neutralität gilt dabei auch, wenn die Verbrennung indirekt – nämlich nach einer vorangestellten Biogasproduktion – erfolgt. Dass diese aus den biologisch abbaubaren und/oder kompostierbaren Biopolymeren möglich ist, konnte in den durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden. Damit konnte ein wertvoller Beitrag zur Ressourcenschonung nachgewiesen werden.

Anhang

Anhangverzeichnis

A Anhang – Theorie

A.1 Datenblätter

Biopolymere

PVOH: Mowiol 5-88, Fa. Kuraray:

kuraray

®Mowiol
®Mowital

- Technisches Merkblatt -

®Mowiol

Charakteristik:

Polyvinylalkohole (PVA) mit unterschiedlichem Polymerisations- und Hydrolysegrad.

Empfohlene Einsatzgebiete:

Modifizierung von Dispersionsklebstoffen, Herstellung von Papierklebstoffen und wiederanfeuchtbaren Klebstoffen. Schutzkolloid bei der Emulsionspolymerisation, Rohstoff für Schlichten und Textilappreturen, Bindemittel in der Oberflächenveredelung von Papier. Regulierung der Verarbeitungseigenschaften von Beschichtungen aller Art.

Lieferform:

Granulat.

Kennzahlen

Diese Kennzahlen werden für jede Produktionscharge (Lot) vor Freigabe von unserem Labor für Qualitätsprüfung ermittelt.

	Typ	Viskosität[1] DIN 53015 [mPa · s]	Hydrolysegrad [mol.-%]	Esterzahl DIN 53401 [mgKOH/g]	Restacetylgehalt [w/w-%]	Max. Aschegehalt[2] [%]
Teilverseifte Typen	Mowiol 3-85	3.4 – 4.0	84.2 – 86.2	165 ± 10	12.5 ± 0.9	0,5
	Mowiol 4-88	3.5 – 4.5	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 5-88	5.0 – 6.0	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 8-88	7.0 – 9.0	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 13-88	11.5 – 14.5	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 18-88	16.5 – 19.5	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 23-88	21.5 – 24.5	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 26-88	24.5 – 27.5	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 32-88	28 - 34	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 40-88	38 – 42	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 47-88	45 – 49	86.7 – 88.7	140 ± 10	10.8 ± 0.8	0,5
	Mowiol 30-92	28 – 32	91.5 – 93.3	90 ± 10	6.9 ± 0.8	0,5
Vollverseifte Typen	Mowiol 4-98	4.0 – 5.0	98.0 – 98.8	20 ± 5	1.5 ± 0.4	0,5
	Mowiol 6-98	5.0 – 7.0	98.0 – 98.8	20 ± 5	1.5 ± 0.4	0,5
	Mowiol 10-98	9.0 – 11	98.0 – 98.8	20 ± 5	1.5 ± 0.4	0,5
	Mowiol 20-98	18.5 – 21.5	98.0 – 98.8	20 ± 5	1.5 ± 0.4	0,5
	Mowiol 30-98	28 - 32	98.0 – 98.8	20 ± 5	1.5 ± 0.4	0,5
	Mowiol 56-98	52 – 60	98.0 – 98.8	20 ± 5	1.5 ± 0.4	1,0
	Mowiol 15-99	12.5 – 17.5	99.0 – 99.8	8 ± 5	0.6 ± 0.4	0,5
	Mowiol 28-99	26 – 30	99.0 – 99.8	8 ± 5	0.6 ± 0.4	0,5

[1] einer 4 %igen wäßrigen Lösung bei 20 °C
[2] berechnet als Na_2

Abbildung A–1: Datenblatt PVOH: Mowiol 5-88, Fa. Kuraray – Quelle: Kuraray, 2012

PCL: Caprowax P 6002 + Caprowax P 6006, Fa. Polyfea:

CAPROWAX P® 6002-00-000 — **Granulat**

Anwendungsschwerpunkt: Spritzgussteile — Basiswerkstoff

Kunden Information:	Produkt Information	POLYFEA
Fon +49 (0)7625 918458	02/2012	Polymer- und Produktentwicklung
Fax +49 (0)7625 911941		Albrecht Dinkelaker
E-mail:info@polyfea.de		Blumenweg 2
http://www.polyfea.de		D 79669 Zell im Wiesental

Physikalische Eigenschaften			Spezifikation
Physikalische Form			Granulat
Dichte bei 23 °C	ISO 1183	g/cm3	1,05 - 1,15
MVI 90°C/2,16 kg	ISO 1133	cm3/10 min.	4,0 - 12,0 *)
Erweichungsbeginn	DSC	°C	56 - 59
Vicat VST A/50	ISO 306	°C	56
Shore Härte D	ISO 868		54

*) Bedingt durch den Einsatz von Naturstoffen können Schwankungen in der Viskosität auftreten
Zugfestigkeit und Dehnung sind abhängig von der Temperaturführung bei der Verarbeitung
Messungen machen nur Sinn mit vergleichbaren Prozessbedingungen und Schichtdicken der geformten Artikel

Beschreibung	CAPROWAX P® 6002-00-000, ein transluzentes/opakes Polymerblend aus aliphatischen Polyestern und modifizierten pflanzlichen Triglyceriden mit bemerkenswerten Eigenschaften der Kristallisation u.Reckung. Niedrige Erweichungstemperatur
Vorteile	86,2%* Kohlenstoffgehalt aus nachwachsenden Rohstoffen Gesamtkohlenstoffgehalt: 71,7 %* *) berechnet Spritzgussverarbeitung dünnwandiger Produkte bei niedrigen Drücken ohne Vortrocknung oder Konditionierung mit Wasser Kälteflexibel bei rascher Formkühlung dünnwandiger Produkte Wasserfest, nutzzeitstabil, erfolgreicher Komposttest im Freiland Ohne aromatische oder stickstoffhaltige Inhaltsstoffe Kein Gehalt an Stärkeprodukte oder Polymilchsäure Keine Rohstoffe aus Nahrungs-/Futtermitteln
Anwendungen	Spritzgussteile wie Becher, Pflanztöpfe, Dosen, Buttons Bevorzugte Wandstärken 0,5 - 1 mm Geeignet für kompostierbare Einwegprodukte, vorzugsweise für Stoffkreislauf im Agrar- und Gartenbereich
Spritzgiessen	Einzug RT oder 50-60°C, Plastifizierung 150-130°C, Düse 120-140°C, Formwerkzeug temperiert bei 10-25°C Bevorzugte Wandstärken 0,5 - 1 mm Nicht längere Zeit über 90°C erhitzen Nach feuchter Lagerung Trocknung bei Bedarf: 48-50°C
Lagerung	Hitze/Feuchtigkeit vermeiden, nicht in Metallbehältern lagern

Abbildung A–2: Datenblatt PCL: Caprowax P 6002, Fa. Polyfea - Quelle: Polyfea 2012

CAPROWAX P® 6006-00-000 Granulat

Monofilamente, Tiefziehfolien, Blasformen, Pulver, Schmelzkleber, Masterbatches, Composite

Kunden Information:	Produkt Information	POLYFEA
Fon +49 (0)7625 918458	02/2012	Polymer- und Produktentwicklung
Fax +49 (0)7625 911941		Albrecht Dinkelaker
E-mail:info@polyfea.de		Blumenweg 2
http://www.polyfea.de		D 79669 Zell im Wiesental

Physikalische Eigenschaften			Basiswerkstoff
Physikalische Form			Granulat
Dichte bei 23 °C	ISO 1183	g/cm3	1,05 - 1,15
MVI 90°C/2,16 kg	ISO 1133	cm3/10 min.	2,5-6,0 *)
Erweichungsbeginn	DSC	°C	57-63
Vicat VST A/50	ISO 306	°C	56
Shore Härte D	ISO 868		54

*) Bedingt durch den Einsatz von Naturstoffen können Schwankungen in der Viskosität auftreten
Zugfestigkeit und Dehnung sind abhängig von Temperaturführung oder Reckbedingung
Messungen machen nur Sinn mit vergleichbaren Prozessbedingungen und Schichtdicken der geformten oder gereckten Artikel

Beschreibung	CAPROWAX P® 6006-00-000 ist ein transluzentes, opakes Polymerblend, aus aliphatischen Polyestern und modifizierten Pflanzenölen, bemerkenswerter Kristallisation/Reckung
Vorteile des Werkstoffes	83,7%* Kohlenstoffgehalt aus nachwachsenden Rohstoffen Gesamtkohlenstoffgehalt: 71,4 %* *) berechnet
DIN EN 13432	Kompostierbarkeitszeichen gemäß DIN EN 13432 bis zu 500 µm, registriert bei DIN CERTCO, Nr.7W0069
Keine Nahrungs/Futtermittel Keine Stärke/Polymilchsäure	Nutzzeitstabil, nach Reckung reißfest und kälteflexibel Ohne aromatische/stickstoffhaltige Inhaltstoffe
Anwendungen	Monofilamente und deren textile Systeme, Tiefziehen, Blasformen, Schmelzkleber, Pulver, Masterbatches und Composites
Extrusion allgemein	Einzug RT oder 50-60°C Plastifizierung bei 120-90°C Nach feuchter Lagerung Trocknung bei Bedarf: 48-50°C
Monofilaments	Spinndüse bei 100-110°C Strangbildung im Wasserbad oder Kaltluftstrecke Reckung im Heissluftkanal 65-80°C/Reckbereich: 1:5 bis 1:8
Tiefziehfoile	Breitschlitzdüse bei 90-100°C Glättwalze wassergekühlt bei 10-25°C
Tiefziehen	Thermoformen bei 75-85°C
Blasformen	Schlauchkopf / Form bei 65-80°C / 10-25°C
Schmelz-/Textilkleber	Schmelze 90-100°C auftragen/verpressen/kalandrieren/abkühlen
Lagerung/Hinweis	Hitze/Feuchtigkeit meiden, nicht in Metallbehältern lagern Nicht längere Zeit über 90°C erhitzen

Abbildung A–3: Datenblatt PCL: Caprowax P 6006, Fa. Polyfea - Quelle: Polyfea 2012

PLA:

2002D, 3001D, 3051D, 3251D, 4032D, 4060D + 7000D; NatureWorks LLC:

NatureWorks®

NatureWorks® PLA Polymer 2002D
Extrusion/Thermoforming

NatureWorks® PLA polymer 2002D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for extrusion/thermoforming applications. PLA polymer 2002D is a clear extrusion sheet grade and processes easily on conventional extrusion and thermoforming equipment. See table at right for properties.

Typical Material & Application Properties (1)		
Physical Properties	**PLA Polymer 2002D**	**ASTM Method**
Specific Gravity	1.24	D792
Melt Index, g/10 min (210°C/2.16kg)	5-7	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.24 (12.81)	D256
Shrinkage is similar to PET (2)		

(1) Typical properties, not to be construed as specifications.
(2) Refer to NatureWorks® PLA Sheet Extrusion Processing Guide

Applications

Potential applications for PLA polymer 2002D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Blister packaging
- Cold drink cups

Processing Information

PLA polymer 2002D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the NatureWorks® PLA sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide; all of which can be found at www.natureworksllc.com.

Machine Configuration
PLA polymer 2002D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown
PLA polymer 2002D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce PLA polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once PLA polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying
In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material.

Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

Processing Temperature Profile (1)		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

Abbildung A–4: Datenblatt PLA: 2002 D, Fa. NatureWorks LLC - Quelle: NatureWorks LLC 2012

Ingeo™ Biopolymer 3001D

NatureWorks LLC

Injection Molding Process Guide

Ingeo 3001D is a product from NatureWorks LLC. The biopolymer, is designed for injection molding applications. It is designed for clear applications with heat deflection temperatures lower than 120ºF (49ºC). See Table 1 for properties.

Applications

The variety of products made with 3001D is growing every day. Applications include cutlery, cups, plates, cosmetics, and outdoor novelties.

Processing Information

3001D biopolymer injection molding applications can be processed on conventional injection molding equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. Mold flow is highly dependent on melt temperature. It is recommended to balance screw speed, back pressure, and process temperature to control melt temperature. Injection speed should be medium to fast.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 3001D will process on conventional injection molding machinery. A general purpose screw designed to minimize residence time and shear works well. One should size the machine for minimum residence time in the barrel. Please refer to the Ingeo Injection Molding Guide for more information.

Process Details

Startup and Shutdown

1. 3001D is not compatible with a wide variety of resins and special purging sequences should be followed:
2. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
3. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
4. Introduce Ingeo polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
5. Once Ingeo polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
6. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Table 1 - Typical Material & Application Properties (1)

Physical Properties	Ingeo Resin	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	22	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Flexural Modulus (MPa)	515,000 (3600)	D790
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

Processing Temperature Profile

Melt Temperature	390ºF	200ºC
Feed Throat	70ºF	20ºC
Feed Temperature (crystalline pellets)	330ºF	165ºC
Feed Temperature (amorphous pellets)	300ºF	150ºC
Compression Section	380ºF	195ºC
Metering Section	400ºF	205ºC
Nozzle	400ºF	205ºC
Mold	75ºF	25ºC
Screw Speed	100-175 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/-.001	

Note: These are starting points and may need to be optimized. For thin walled parts temperatures up to 450F may be needed.

Abbildung A–5: Datenblatt PLA: 3001 D, Fa. NatureWorks LLC - Quelle: NatureWorks LLC 2012

NatureWorks®

NatureWorks®PLA Polymer 3051D
Injection Molding Process Guide

PLA (polylactide) polymer 3051D, a NatureWorks® product, is designed for injection molding applications where the requirements are clarity with heat deflection temperatures lower than 130°F (55°C). See Table 1 for properties.

Applications

The variety of products made with PLA 3051D grow every day. Applications include cutlery, cups, plates and saucers, and outdoor novelties. And this is just the beginning.

Processing Information

3051D resin can be processed on conventional injection molding equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. Mold flow is highly dependent on melt temperature. It is recommended to balance screw speed, back pressure, and process temperature to control melt temperature. Injection speed should be medium to fast.

Amorphous vs. Crystalline Pellets*

Crystalline and amorphous pellets look significantly different. Semi-Crystalline pellets are opaque and amorphous pellets are transparent (See figure below.) Please refer to drying chart on the following page for instructions on drying amorphous PLA pellets.

** NatureWorks 3051D is delivered as a crystalline pellet.*

Processing Temperature Profile		
Melt Temperature	390°F	200°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temperature	330°F	165°C
Compression Section	380°F	195°C
Metering Section	400°F	205°C
Nozzle	400°F	205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-175 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/-.001	

Note: These are starting points and may need to be optimized.

Table 1 – Typical Material & Application Properties [1]	PLA Resin (General Purpose)	ASTM Method
Physical Properties		
Specific Gravity	1.24	D792
Melt Index, g/10 min (190°C/2.16K)	10-30	D1238
Relative Viscosity	3.0-3.5	
Crystalline Melt Temperature (°C)	145-155	D3418
Glass Transition Temperature (°C)	55-65	D3417
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	7,000 (48)	D638
Tensile Elongation, %	2.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (0.16)	D256
Flexural Strength (MPa)	12,000 (83)	D790
Flexural Modulus (MPa)	555,000 (3828)	D790

[1] Typical properties; not to be construed as specifications.

Process Details

Startup and Shutdown
PLA polymer 3051D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce PLA polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once PLA polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Abbildung A–6: Datenblatt PLA: 3051 D, Fa. NatureWorks LLC - Quelle: NatureWorks LLC 2012

Ingeo™ Biopolymer 3251D

NatureWorks LLC

Injection Molding Process Guide

Ingeo biopolymer 3251D is designed for injection molding applications. This polymer grade has a higher melt flow capability than other Ingeo resin grades currently in the marketplace. The higher flow capability allows for easier molding of thin-walled parts.

It is designed for injection molding applications, both clear and opaque, requiring high gloss, UV resistance and stiffness.

Processing Information

Ingeo biopolymer 3251D can be processed on conventional injection molding equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. Mold flow is highly dependent on melt temperature. In order to control melt temperature, it is recommended to balance screw speed, back pressure, and process temperature. Injection speed should be medium to fast.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 3251D is not compatible with a wide variety of other resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymer into the extruder at the operating conditions used in step one.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene orpolypropylene.

Typical Material & Application Properties

Physical Properties	Ingeo 3251D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	80	D1238
MFR, g/10 min (190°C, 2.16kg)	35	D1238
Relative Viscosity	2.5	
Crystalline Melt Temperature (°C)	155-170	D3418
Glass Transition Temperature (°C)	55-60	D3418
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Heat Distortion Temperate (°C)	55	E2092

Note: These are starting points and may need to be optimized.

Drying

Inline drying is recommended for Ingeo biopolymers. A moisture content of less than 0.010% (100 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Polymer is supplied in foil-lined boxes or bags dried to<250 ppm. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly dry and reseal any unused material. The drying curves for both amorphous and crystalline resins are shown to the right.

Note: Amorphous polymer must be dried below 120F (50C).

Processing Temperature Profile

Melt Temp.	370-410°F	188-210°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temp.	330-350°F	166-177°C
Compression Section	360-380°F	182-193°C
Metering Section	370-400°F	188-205°C
Nozzle	370-400°F	188-205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-200 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/-.001	

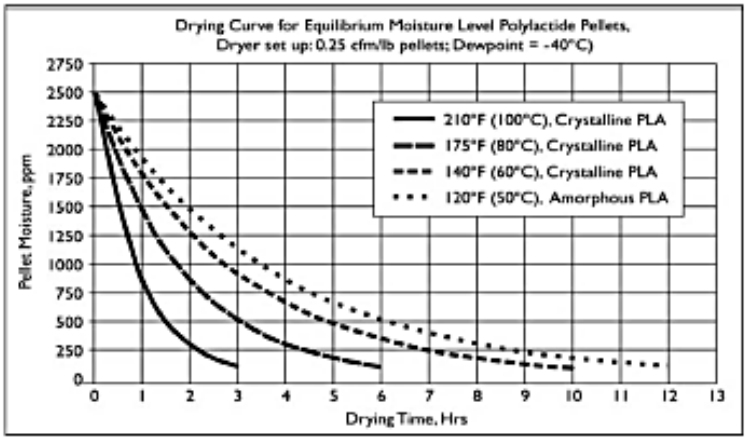


Abbildung A–7: Datenblatt PLA: 3251 D, Fa. NatureWorks LLC - Quelle: NatureWorks LLC 2012

Ingeo™ Biopolymer 4032D

NatureWorks LLC

Biaxially Oriented Films – High Heat

Film Characteristics

Ingeo 4032D can be converted into a biaxially oriented film with use temperatures up to 300°F (150°C). This film has excellent optics, good machinability and excellent twist and deadfold. These properties make 4032D film an ideal product for laminations and other packaging applications. Additional properties include barrier to flavor and grease and oil resistance.

Polymer Characteristics

4032D is available in pellet form. Drying prior to processing is essential. The polymer is stable in the molten state, provided that the extrusion and drying procedures are followed.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer will process on conventional extruders. Configure general purpose screws with L/D ratios from 24:1 to 30:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Ingeo resins will process on conventional cast tenter equipment designed for OPS or OPET with minimal modifications. Process optimization to your specific equipment may require technical support from NatureWorks LLC.

Process Details

Startup and Shutdown

4032D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or high MFR polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Typical Material & Application Properties (1,2,3)

Film Properties		Ingeo 4032D	ASTM Method
Density		1.24 g/cc	D1505
Tensile Strength	MD	15 kpsi	D882
	TD	21 kpsi	D882
Tensile Modulus	MD	500 kpsi	D882
	TD	550 kpsi	D882
Elongation at Break	MD	180%	D882
	TD	100%	D882
Elmendorf Tear	MD	17 g/mil	D1922
	TD	14 g/mil	D1922
Spencer Impact		2.5 joules	
Transmission Rates	Oxygen	675 cc-mil/m^2-24hr-atm	D1434
	Carbon Dioxide	2,850 cc-mil/m^2-24hr-atm	Internal
	Water Vapor	375 g-mil/m^2-24hr-atm	F1249
Optical Characteristics	Haze	2.1%	D1003
	Gloss, 20°	90	D1003
Thermal Characteristics	Melting Point	155-170°C	D3418

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.
(2) All properties measured on 1.0 mil film.
(3) Typical values for a film oriented 3.5x in MD and 5x in TD.

Processing Temperature Profile (1)

Melt Temperature	410 ± 15°F	210 ± 8°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temp.	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Nozzle	390°F	200°C
Mold	390°F	200°C
Screw Speed	20-100 rpm	
Back Pressure	140-160°F	60-70°C
Mold Shrinkage	160-175°F	

Drying

In-line drying is required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions are 4 hours at 175°F (80°C) or to a dew point of -30°F (-35°C), with an airflow rate greater than 0.5 cfm/lb of resin throughout.

The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material.

Abbildung A–8: Datenblatt PLA: 4032 D, Fa. NatureWorks LLC - Quelle: NatureWorks LLC 2012

NatureWorks®

NatureWorks® PLA Polymer 4060D

For Heat Seal Layer in Coextruded Oriented Films

POLYMER APPLICATION

PLA (polylactide) polymer 4060D, a product from NatureWorks® PLA, can be coextruded with other PLA resin to form a sealant layer for biaxially oriented PLA film. This resin has excellent heat seal and hot tack performance with a seal initiation temperature of 80ºC. This sealant does not adversely affect the unique properties of NatureWorks® PLA bioriented film such as high gloss and transparency, dead-fold or aroma and grease barrier.

Polymer Characteristics

PLA polymer is available in pellet form. The resin is amorphous (clear pellets) and starts to become tacky at 45°C. Drying prior to processing is essential. The polymer is stable in the molten state, provided that the extrusion and drying procedures are followed.

Machine Configuration

PLA polymers will process on conventional extruders using general purpose screws with L/D ratios from 24:1 to 30:1 and compression ratio of 2:1 to 3:1. Screw cooling capabilities through the feed section are necessary to prevent the resin from sticking to the screw root. Smooth barrels are recommended. This grade is suitable only as a heat seal layer in a coextrusion process. Processing this resin as a monolayer film is not recommended. Optimization to your specific equipment may require NatureWorks LLC technical support.

Processing Temperature Profile [1]		
Melt Temperature	410ºF	210ºC
Feed Throat	113ºF	45ºC
Feed Temperature	355ºF	180ºC
Compression Section	375ºF	190ºC
Metering Section	390ºF	200ºC
Adapter	390ºF	200ºC
Die	375ºF	190ºC
Screw Speed	20-100 rpm	

Process Details

Startup and Shutdown

PLA polymer 4060D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce PLA polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once PLA polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying is required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions are 4 hours at 110ºF (45ºC) or to a dew point of -30ºF (-35ºC), with an airflow rate greater than 0.5 cfm/lb of resin throughput.

Typical Material & Application Properties		
Coex Film Properties PLA 4060D/PLA 4031D	**Value**	**ASTM Method**
Density	1.25	D1505
Transmission Rates		
Oxygen	550cm³ .25µm/m² .24hr .atm	D1434
Carbon Dioxide	330cm³ .25µm/m² .24hr .atm	D1434
Water Vapor	325g .25µm/m² .24hr .atm	E96
Optical Characteristics		
Haze	2%	D1003
Gloss, 20	90%	D1003
Thermal Characteristics		
Glass Transition Temperature	58ºC	D3418
Seal Initiation Temperature	80ºC	F88

Abbildung A–9: Datenblatt PLA: 4060 D, Fa. NatureWorks LLC - Quelle: NatureWorks LLC 2012

NatureWorks®

NatureWorks® PLA Polymer 7000D

Injection Stretch Blow Molded Bottles

NatureWorks® PLA polymer 7000D– a NatureWorks LLC product–is a bottles grade resin designed for injection stretch blow molded applications, using conventional ISBM equipment. PLA polymer 7000D typically processes at lower temperatures than PET and can retain a greater level of detail on conventional equipment.

Typical Material & Application Properties [1]		
Physical Properties	**PLA Polymer 7000D**	**ASTM Method**
Specific Gravity	1.25-1.28	D792
Melt Density (230°C)	1.08-1.12	D1238
Glass Transition Temperatue 130-140°F (55-60°C)		D3417
Crystalline Melt Temperature 295-310°F (145-155°C)		D3418
MFR (210°C) 5-15		D1238A and B
Blowmolding Specifications		
Preform Temperature 80-100C		
Stretch Rod Speed 1.2-2 m/second		
Blow Mold Temperature 70-100F (21-38°C		

[1] Typical properties: not to be construed as specifications.

Applications

Injection Stretch Blow Molded, or ISBM Bottles for 1:2 stage operations. Ideal for applications such as:

- Short shelf life dairy products
- Edible Oils

Preform Design

Preform design is critical in getting a container with good clarity and physical properties. Designing a preform for use as a PLA container is, to an extent, specific to the blow mold equipment, bottle design, and mold tooling. As a starting point, however, designing a preform with an areal (axial x hoop) stretch ratio (SR) of 8-11, an axial SR of 2-3, and a hoop SR of 4-5, should allow for the blow molding of the desired container. A preform designed with a thinner endcap might also be desired in order to prevent excess material accumulating in the base of the blown container.

Injection Molding of Preforms

A general-purpose screw designed to minimize residence time and shear is recommended.

Re-heating of Preforms

The heating of the preforms is critical in getting a container with good clarity and material distribution. Normal preform temperatures for running on a 2-step process have been between 80-100°C. This temperature may be lower or higher depending on the preform design, bottle design, and re-heating equipment that is being used.

Blow Molding Container

The base of any given bottle has a thicker material distribution than the sidewall. This thick area in the bottle needs to be distributed well and cooled quickly.This helps keep the base from deforming because the material is still warm in this area. A base design that includes ribs and a high pushup for reinforcement is recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

PLA polymer is not compatible with a wide variety of resins, and special purging sequences should be followed:

1. At normal operating temperatures for current polymer in injection molder, purge with polypropylene (PP) or polyethylene (PE), preferably starting with a low MI (high viscosity) PP, switching to a high MI (low viscosity) PP.
2. Bring injection molder to steady state at normal operating temperatures for PLA (listed on reverse side) while running PP.
3. Vacuum out hopper system and any other potential points where contamination could occur.
4. Introduce PLA resin into the injection molder at the recommended operating temperatures-see operating temperatures, listed on reverse side.
5. It will be obvious when pure 7000D is being extruded, as it gives a clear, steady melt.
6. At shutdown, purge machine with a high-viscosity resin, such as PP.

Note: If transitioning from PET to PLA polymer, it is advised to first transition from these materials to a low melt index (higher viscosity), PP or PE. Follow this transition with one to a higher MI (lower viscosity) PP or PE. Next, lower temperatures to those for PLA before transitioning to PLA.

Abbildung A–10: Datenblatt PLA: 7000 D, Fa. NatureWorks LLC - Quelle: NatureWorks LLC 2012

PTT: EP3301 NC010, Fa. DuPont

Product Information

DuPont™ Sorona® EP
renewably sourced™ thermoplastic polymer™

Sorona® 3301 NC010

Sorona® 3301 NC010 is an unreinforced polytrimethylene terephthalate resin containing 35% renewably sourced ingredients by weight with superior surface appearance in ambient temperature conditions.

Property	Test Method	Units	Value
Identification			
Resin Identification	ISO 1043		PTT
Part Marking Code	ISO 11469		>PTT<
Mechanical			
Yield Stress	ISO 527	MPa (kpsi)	60 (8.7)
Yield Strain	ISO 527	%	5.5
Strain at Break	ISO 527	%	
50mm/min			15
Nominal Strain at Break	ISO 527	%	15
Tensile Modulus	ISO 527	MPa (kpsi)	2400 (350)
Flexural Modulus	ISO 178	MPa (kpsi)	2400 (350)
Notched Charpy Impact Strength	ISO 179/1eA	kJ/m^2	4
Thermal			
Deflection Temperature	ISO 75-1/-2	°C (°F)	
0.45MPa			125 (257)
1.80MPa			60 (140)
Melting Temperature	ISO 11357-1/-3	°C (°F)	
10°C/min			228 (442)

Contact DuPont for Material Safety Data Sheet, general guides and/or additional information about ventilation, handling, purging, drying, etc.
Unless otherwise stated, ISO Mechanical properties measured at 4.0mm, ASTM properties measured at 3.2mm, and test temperatures are 23°C.

Property	Test Method	Units	Value
Electrical			
CTI	IEC 60112	V	575
Flammability			
Flammability Classification	IEC 60695-11-10		
0.75mm			HB
1.5mm			HB
3.0mm			HB
Flammability Classification	UL94		
0.75mm			HB
1.5mm			HB
3.0mm			HB
Glow Wire Flammability Index	IEC 60695-2-12	°C	
0.9mm			750
1.5mm			750
3.0mm			675
Glow Wire Ignition Temperature	IEC 60695-2-13	°C	
0.9mm			775
1.5mm			675
3.0mm			700
Other			
Density	ISO 1183	kg/m^3 (g/cm^3)	1320 (1.32)
Molding Shrinkage	ISO 294-4	%	
Normal, 2.0mm			1.4
Parallel, 2.0mm			1.3
Processing			
Melt Temperature Range		°C (°F)	250-270 (480-520)
Melt Temperature Optimum		°C (°F)	260 (500)
Mold Temperature Range		°C (°F)	80-110 (175-230)
Mold Temperature Optimum		°C (°F)	100 (212)
Drying Time, Dehumidified Dryer		h	4
Drying Temperature		°C (°F)	120 (250)
Processing Moisture Content		%	<0.02

Abbildung A–11: Datenblatt PTT: EP3301 NC010, Fa. DuPont - Quelle: DuPont 2012

PBS: GS PLA AD92W, Fa. Mitsubishi Chemicals

MITSUBISHI CHEMICAL

Typical Properties of GS Pla

GS Pla

Properties	Unit	GS Pla			HDPE	LDPE	PLA	PS
		AZ type	AD type	GZ type				
Density	g/cm^3	1.26	1.24	1.51	0.95	0.92	1.26	1.05
Tg	℃	-32	-45	-32	-120	<-70	59	100
Tm	℃	110	88	110	132	108	179	–
Tensile strength	MPa	55	50	33	70	18	55	40
Tensile elongation	%	450	800	5	800	700	2	2
Flexural modulus	MPa	550	300	1,800	900	150	3,500	3,150
Izod impact strength (notched)	kJ/m^2	10	35	5	4	50	3	2

MITSUBISHI CHEMICAL

Data Sheet of GS Pla

GS Pla

Properties		Unit	for extrusion molding (film, sheet, etc.)			for injection molding				
			Test method	AZ91T	AD92W	Test method	AZ81T	AZ71T	AD82W	GZ95T
MFR, 190℃,2.16kgf		g/10min	JIS K7210	4.5	4.5	JIS K7210	8	20	8	4
Specific gravity		g/cm^3	JIS K7112	1.26	1.24	JIS K7112	1.26	1.26	1.24	1.51
Melting point		℃	JIS K7121	110	86	JIS K7121	110	110	86	110
Tensile modulus		MPa	JIS K7127	420/620	205/265		—	—	—	—
Yield stress		MPa	JIS K6781	35/35	17/18	JIS K7113	35	35	20	35
Stress at break		MPa	JIS K6781	70/35	50/40	JIS K7113	25	25	25	—
Strain at break		%	JIS K6781	550/220	770/850	JIS K7113	100	100	550	5
Elmendorf tear strength		N/mm	JIS K7128	3/5	2.4/6.5		—	—	—	—
Flexural modulus		MPa	JIS K7203	—	—	JIS K7203	550	520	300	1800
Flexural strength		MPa	JIS K7203	—	—	JIS K7203	35	30	20	50
Izod notched impact strength		kJ/m^2		—	—	JIS K7110	10	10	35	5
Deflection temperature under load, 0.45MPa		℃		—	—	JIS K7207	91	90	66	98
Rockwell hardness, R scale		–		—	—	JIS K7202	105	100	65	100
Molding shrinkage (Reference value		%		—	—	Our method	1.3/1.1	1.0/1.0	0.8/0.5	0.8/0.7
Usage	Film			○	○		○		○	
	Monofilament			○	○		○		○	
	Pipe			○						
	Sheet			○						○
	Foaming molding			○	○					
	Extrusion coating						○	○		
	Injection molding						○	○	○	○
	unwoven cloth, etc.							○		
Additives, etc.										Filler

Remark: The above figures should be regarded as guide values only and not as certified values.

Abbildung A–12: Datenblatt PBS: GS PLA AD92W, Fa. Mitsubishi Chemicals - Quelle: Mitsubishi Chemicals 2012

PBAT: Ecoflex C 1200, Fa. BASF SE

Typical basic material properties of Ecoflex® F Blend C1200

Property	Unit	Test Method	*Ecoflex® F Blend C1200*	Lupolen® 2420 F
Mass density	g/cm³	ISO 1183	*1.25 – 1.27*	0.924
Melt flow rate MFR 190 °C, 2,16 kg	g/10 min.	ISO 1133	*2.7 – 4.9*	0.6 – 0.9
Melt volume rate MVR 190 °C, 2,16 kg	ml/10 min.	ISO 1133	*2.5 – 4.5*	0.8 – 1.2
Melting point	°C	DSC	*110 - 120*	111
Shore D hardness	-	ISO 868	*32*	48
Vicat VST A/50	°C	ISO 306	*91*	96

Typical properties of Ecoflex® F Blend C1200 blown film, 50 µm

Property	Unit	Test Method	*Ecoflex® F Blend C1200*	Lupolen® 2420 F
Transparency	%	ASTM D 1003	*82*	89
Tensile strength	N/mm²	ISO 527	*35/44*	26/20
Ultimate strength	N/mm²	ISO 527	*36/45*	-
Ultimate Elongation	%	ISO 527	*560/710*	300/600
Failure Energy (Dyna Test)	J/mm	DIN 53373	*24*	5.5
Permeation rates:				
Oxygen (23°C, dry)	cm³/(m²*d*bar)	ASTM D 3985	*1200*	2900
Water vapour (23°C, 85 % r.h.)	g/(m²*d)	ASTM F-1249	*135*	1.7

Abbildung A–13: Datenblatt PBAT: Ecoflex C 1200, Fa. BASF SE - Quelle: BASF 2012

Bio-PA: Akromid S3 1, Fa. AKRO-PLASTIC GmbH

AKROMID® S Typenreihe (Polyamid 6.10)

Polyamide auf Basis von Sebacinsäure wurden zwar schon in den 50er Jahren entwickelt und kommerzialisiert, blieben aber als Nischenprodukte im Markt, da die großindustrielle Fertigung der Standards vorangetrieben wurde. Das Interesse an Werkstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist nun im Bereich der Kunststoffverarbeitung in den letzten Jahren stetig gestiegen. Die AKRO-PLASTIC GmbH hat sich zum Ziel gesetzt, diesen Anforderungen gerecht zu werden. Fokussiert auf die Entwicklung von Polyamid-Spezialitäten, haben wir daher ein Polyamid 6.10 auf Basis nachwachsender Rohstoffe entwickelt. Damit wurde eine Renaissance dieses Werkstoffes eingeleitet.

Die nebenstehende Übersicht und die folgenden Seiten zeigen Ihnen technische Daten sowie Möglichkeiten für viele technisch innovative Anwendungen unter Verringerung der Umweltauswirkungen.

Richtwerte für ungefärbte Werkstoffe bei 23° C	Prüf-bedingungen	Prüf-methode	Einheit	S3 1 (3484)		S3 GF 15 1 (3223)		S3 GF 23 1 (2917)		S3 GF 30 1 (3222)		S3 GF 30 4 (3552)		S3 GF 50 1 (3533)	
Mechanische Eigenschaften				trocken	kond.	trocken	kond.	trocken	kond.	trocken	kond.	trocken	kond.	trocken	kond.
Zug-E-Modul	1 mm/min	ISO 527-1/2	MPa	2.400	1.200	5.000	3.500	7.000	5.000	8.600	6.200	8.600	6.200	14.500	11.000
Streckspannung[2]/Bruchspannung	5 mm/min	ISO 527-1/2	MPa	70[2]	50[2]	110	75	140	100	160	110	160	110	200	150
Bruchdehnung	5 mm/min	ISO 527-1/2	%	> 50[2]	> 50[2]	5,5	15	4,5	10	4,5	7,5	5,5	6,5	3,5	4,5
Biege-Modul	2 mm/min	ISO 178	MPa	1.900						7.700		7.700		13.800	
Biegefestigkeit	2 mm/min	ISO 178	MPa	80						230		230		310	
Biegedehnung	2 mm/min	ISO 178	%	o.B.						5,5		5,5		3,6	
Charpy-Schlagzähigkeit	23 °C	ISO 179/1eU	kJ/m²	o.B.	o.B.	75	80	90	85	100	100	110	90	100	100
Charpy-Schlagzähigkeit	-30 °C	ISO 179/1eU	kJ/m²	o.B.		60		90		100		110		105	
Charpy-Kerbschlagzähigkeit	23 °C	ISO 179/1eA	kJ/m²	4	12	5		15		17		16		20	
Charpy-Kerbschlagzähigkeit	-30 °C	ISO 179/1eA	kJ/m²	4		5		10		12		12		16	
Kugeldruckhärte	HB 961/30	ISO 2039-1	MPa	125*				180		195		195		230	
Elektrische Eigenschaften				trocken		trocken		trocken		trocken		trocken		trocken	
Vergleichszahl der Kriechwegbildung, CTI	Prüflösung A	IEC 60112		600											
Thermische Eigenschaften															
Schmelzpunkt	DSC, 10 K/min	ISO 11357-1	°C	220		220		220		220		220		220	
Formbeständigkeit, HDT/A	1,8 MPa	ISO 75-1/2	°C	55		190		200		205		200		205	
Formbeständigkeit, HDT/B	0,45 MPa	ISO 75-1/2	°C	150		220									
Formbeständigkeit, HDT/C	8 MPa	ISO 75-1/2	°C			75		115		145		140		170	
Brandverhalten															
Brennbarkeit UL 94	0,8 mm	UL 94	Klasse	HB		HB		HB		HB		HB		HB	
Brennrate nach FMVSS 302 (< 100 mm/min)	> 1 mm Dicke	FMVSS 302	mm/min	+		+		+		+		+		+	
Allgemeine Eigenschaften															
Dichte	23 °C	ISO 1183	g/cm³	1,08		1,18		1,25		1,31		1,31		1,51	
Gehalt an Verstärkungsstoffen		ISO 1172	%			15		23		30		30		50	
Feuchtigkeitsaufnahme	70 °C/62 % r.F.	ISO 1110	%	1,7		1,5		1,3		1,2		1,2		0,9	
Verarbeitung															
Fließfähigkeit	Fließspirale[1]	AKRO	mm	700		450		450		400		400		350	
Verarbeitungsschwindung, längs		ISO 294-4	%	1,6		0,6		0,4		0,3				0,3	
Verarbeitungsschwindung, quer		ISO 294-4	%	1,8		1,1		0,9		0,9				1,0	

[1] = Werkzeugtemperatur: 80 °C
Massetemperatur: 270 °C
Spritzdruck: 750 bar
Querschnitt der Fließspirale: 7 mm x 3,5 mm

[2] = Streckspannung und Bruchdehnung: Prüfgeschwindigkeit 50 mm/min

o.B. = ohne Bruch

* Prüfbedingung unverstärkt = HB 358/30

+ = bestanden

Prüfwerte „kond." = konditioniert, wurden an nach ISO 1110 gelagerten Prüfkörpern bestimmt.

Prüfwerte „trocken" = Restfeuchtigkeit < 0,1 %

Abbildung A–14: Datenblatt Bio-PA: Akromid S3 1, Fa. AKRO-PLASTIC GmbH - Quelle: AKRO-PLASTIC GmbH 2012

PHBV: ENMAT Y1000P, Fa. Tianan Biologic Material Co. Ltd (Vertrieb in Europa durch Peter Holland BV)

PETER HOLLAND BV

ADDED VALUE FOR POLYMERS

3.0 Resin Properties

Tianan PHBV and ENMAT Y5010P resins are specifically designed for Injection Molding applications. Typical properties are given in the table below:

Typical Material & Application Properties	ENMAT 5010P		Y1000P (PHBV)	
Physical Properties		ASTM		ASTM
Specific Gravity	1.24		1.24	
Melt Index, g/10 min (190°C / 2,16K)	11.8 (175°C/2.16k)		1.5-2.5(170°C/2.16K)	
Clarity	no		no	
Crystallinity			46%	
Vicat Softening Temp.			146 °C	
Mechanical Properties				
Tensile Strength @ break, psi (Mpa)			37	
Tensile Yield Strength, psi (Mpa)	19.99		36	
Tensile Modulus, kpsi (Gpa)	1.48		1.40	
Tensile Elongation (%)	17.53		5-10	
Impact, ft-lb/in (KJ/m2)	>52		7.5	

Processing Temperature Profile	°F	°C	°F	°C
Melt Temperature				167
Feed Throat		normal		normal
Feed Temperature		135		135
Compression Section		145		145
Metering Section		155		155
Adapter		160		160
Die				
Screw Speed	30-40		30-40	

4.0 Drying

Tianan PHBV and ENMAT™ Y5010P Products can be successfully dried using most standard drying systems. Recommended conditions are provided for standard desiccant based column dryers.
It is recommended that Tianan PHBV and ENMAT™ Y5010P Products should be dried to a maximum of 250 ppm of moisture as measured by a Karl Fischer method.

A moisture level lower than 250 ppm will not adversely affect the stability of Tianan PHBV and ENMAT™ Y5010P Products, but will increase the viscosity stability over time at elevated temperatures.

Processes that have unusually long residence times or result in melt temperatures greater than 170 C should only process Tianan PHBV and ENMAT™ Y5010P Products at moisture levels less than 50 ppm for maximum retention of molecular weight and physical properties.
Material is supplied in foil-lined bags. Keep the package sealed until ready to use and promptly dry and reseal any unused material.

PETER HOLLAND BV

BTW nr. NL0088.88.619B01
IBAN NL85ABNA0508031001 BIC ABNANL2A
Bank: ABN.AMRO nr. 50.80.31.001 H.R. 23036511 te Rotterdam

www.peterholland.nl / www.masterbatch.nl

MASTERBATCH.NL

Zoutverkopersstraat 3 - 3334 KJ Zwijndrecht - Postbus 1210 - 3330 CE Zwijndrecht - Tel. 078 - 6102100 - Fax: 078 - 6101090

Abbildung A–15: Datenblatt PHBV: ENMAT Y1000P, Fa. Tianan Biologic Material Co. Ltd (Vertrieb in Europa durch Peter Holland BV) - Quelle: Peter Holland BV 2012

Thermoplastische Stärke: Bioplast GF 106/02, Fa. Biotec - Biologische Naturverpackungen GmbH & Co.KG

BIOTEC®

Technische Information

BIOPLAST® **GF 106/02**

1. Beschreibung

BIOPLAST GF 106/02 ist der Markenname von BIOTEC für einen völlig neuartigen, weichmacherfreien thermoplastischen Werkstoff. Daher entstehen keine Ablagerungen oder Dämpfe durch Weichmacher während der Verarbeitung von BIOPLAST GF 106/02. Der Werkstoff eignet sich hervorragend zur Blasfolienextrusion, Flachfolienextrusion, Rohrextrusion und zum Spritzgießen von vollständig biologisch abbaubaren Produkten. Die vollständige biologische Abbaubarkeit und andere funktionelle Eigenschaften ermöglichen dem Verarbeiter in Produktbereiche vorzudringen, die den traditionellen thermoplastischen Werkstoffen bisher unzugänglich waren. Die in BIOPLAST GF 106/02 eingesetzte Kartoffelstärke wird nicht, wie z. B. bei thermoplastischer Stärke (TPS) erforderlich, mit Weichmacher versetzt, sondern im ursprünglichen, nativen Zustand in den Werkstoff eingearbeitet. BIOPLAST GF 106/02 zeichnet sich daher durch hervorragende Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften bei gleichzeitig exzellenter Lagerfähigkeit aus.

2. Eigenschaften

Produktform: Granulat

Parameter	Richtwert	Einheit	Prüfmethode
Korndurchmesser	1,5 – 2,5	mm	Schieblehre
Schmelzedichte	1,1 – 1,2	g/cm³	EN ISO 1133
Dichte	1,2 – 1,3	g/cm³	EN ISO 1183-1/A
Schüttdichte	740 – 800	kg/m³	EN ISO 60
MFI (190°C, 5 kg)	2,5 – 5,5	g/10 min.	EN ISO 1133
Wassergehalt	< 0,5	Gew.-%	Prüfanweisung BIOTEC

Für dieses Granulat werden keine mit Hilfe gentechnisch veränderter Organismen hergestellten Inhaltsstoffe verwendet (GMO-frei).

3. Verarbeitung

BIOPLAST GF 106/02 lässt sich hervorragend auf Blasfolienanlagen, Flachfolienanlagen, Rohrextrusionsanlagen und Spritzgießmaschinen verarbeiten.

Hinweise zur Verarbeitung entnehmen Sie bitte unseren Datenblättern „Anlagenkonfiguration und Fahrdaten für die Blasfolienherstellung, Flachfolienherstellung bzw. Spritzgießherstellung aus BIOPLAST GF 106/02".

4. Eigenschaften der aus BIOPLAST GF 106/02 hergestellten Blasfolien

Parameter	Richtwert	Einheit	Prüfmethode
Foliendicken	≥ 10	µm	EN ISO 2286-3
Zugfestigkeit – längs (23°C, 50 % r.F.)	20 - 35	MPa	EN ISO 527-3
Zugfestigkeit – quer (23°C, 50 % r.F.)	20 - 35	MPa	EN ISO 527-3
Reißdehnung – längs	600 - 900	%	EN ISO 527-3
Reißdehnung – quer	600 - 900	%	EN ISO 527-3
Sauerstoff-Durchlässigkeit (80 µm)	ca. 750	$cm^3/(m^2\ d\ bar)$	DIN 53 380, Teil 3
Wasserdampf-Durchlässigkeit (80 µm)	ca. 120	$g/(m^2 d)$	DIN 53 122 Teil 1

5. Merkmale der Folie

Folie aus BIOPLAST GF 106/02
- ist vollständig biologisch abbaubar
- ist beständig gegen Öle, Fette, Benzin und Wasser
- ist mit Flexo- und Offsetverfahren ohne Vorbehandlung bedruckbar
- hat einen weichen Griff
- ist über Masterbatches einfärbbar

6. Anwendungsgebiete allgemein
- kurzlebige Verbrauchsgüter für Fastfood- Einwegverpackungen
- Tiefziehprodukte
- Spritzgießprodukte
- Produkte für Gartenbau
- Verpackungen
- Tuben
- Tragetaschen, Abfallbeutel

Abbildung A–16: Datenblatt thermoplastische Stärke: Bioplast GF 106/02, Fa. Biotec - Biologische Naturverpackungen GmbH & Co.KG - Quelle: Biotec 2012

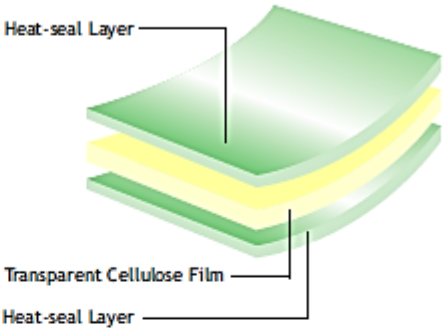
Celluloseregenerat: NatureFlex 30NE (Folie), Fa. Innovia Films Ltd.

innovia FILMS

NatureFlex™ NE — Data

Features - Transparent Heat-sealable Compostable Film

- Based on renewable resources
- Certified as compostable in both industrial and home composting environments, also suitable for anaerobic digestion
- Heat-sealable on both sides
- Good transparency and gloss
- Excellent dead-fold characteristics
- Good moisture barrier
- Inherent anti-static properties
- Excellent barrier to gases and aromas
- Resistant to oils and greases



Applications

NE films are suitable for use as a single film for packing on vertical, horizontal, twistwrap and overwrap machines.

NE films are designed to offer increased moisture barrier for the packaging of more hygroscopic foods.

Technical Properties (Typical Values)

Property	Test Basis	Test Conditions	Units	NE 19µ	NE 23µ	NE 30µ	NE 42µ
Thickness	Innovia Films test		micron	20.1	23.3	29.9	41.7
Yield	Innovia Films test		m²/kg g/m²	34.5 29.0	29.9 33.5	23.3 43.0	16.7 60.0
Permeability to: Water vapour	ASTM E96	25°C 75% RH	g/m².24 hrs	20			
Oxygen	ASTM F 1927	23°C 0% RH 23°C 50% RH	cc/m².24 hrs	1.0 10			
Optical: Gloss	ASTM D 2457	45°	units	90			
Haze (wide angle)	ASTM D 1003	2.5°	%	6.0			
Coefficient of friction (film to film)	ASTM D 1894	Dynamic		0.3			
Tensile strength	ASTM D 882		MN/m² MD TD	125 70			
Elongation at break	ASTM D 882		% MD TD	22 70			
Elasticity modulus (1% secant)	ASTM D 882		MN/m² MD TD	>3000 >1500			
Sealing range	Innovia Films test	0.5 secs; 69 kN/m²	°C	80-200			
Seal strength	Innovia Films test	135°C; 0.5 secs; 69 kN/m²	g(f)/25mm	>400			

Abbildung A–17: Datenblatt Celluloseregenerat: NatureFlex 30NE (Folie), Fa. Innovia Films Ltd. - Quelle: Innovia 2012

Derivat der Cellulose: Biocellat 6V-30-S Natur T1807, Fa. Mazzucchelli 1849 S.p.A.

Bioceta 30S Herstellerdaten

CA - Mazzucchelli 1849 S.p.A.

Produkttext

Eigenschaften	Wert	Beschreibung
Chemische Charakterisierung		Celluloseacetat (CA)
Farbe		Transparent, einfärbbar
Weitere Angaben		Material wird nur auf Anfrage produziert
Anwendung		Verarbeitungsverfahren: Spritzgießen; Anwendungsbeispiele: Verpackungen, Grablichte

Mechanische Kennwerte	Wert	Einheit	Prüfnorm
Zug-Modul	**1500**	MPa	ISO R 178
Bruchdehnung	**15**	%	ISO R 527
Zugfestigkeit	**40**	MPa	ISO R 527
Charpy- Kerbschlagzähigkeit (+23°C)	**9**	kJ/m²	ISO R 179
(Shore-) Härte (D)	**73**	-	

Thermische Kennwerte	Wert	Einheit	Prüfnorm
Wärmeformbeständigkeit (HDT A)	**46**	°C	
Wärmeformbeständigkeit (HDT B)	**70**	°C	
Schwindung	**0.5**	%	-

Chem./Phys. Eigenschaften	Wert	Einheit	Prüfnorm
Dichte	**1270**	kg/m³	ISO R 1183

Merkmale

Regionale Verfügbarkeit	Lieferform
Europa; Asien/Pazifik; Süd- und Zentralamerika	Granulat
Verarbeitungsmethoden	**Status**
Spritzgießen; übrige Extrusion	Kommerziell

Erstellt: 2012-06-24 Quelle: www.materialdatacenter.com - Die angegebenen Daten basieren auf Herstellerinformationen. Seite: 1

Abbildung A–18: Datenblatt Cellulosederivat: Biocellat 6V-30-S Natur T1807, Fa. Mazzucchelli 1849 S.p.A. - Quelle: Biopolymerdatenbank (www.materialdatacenter.com) 2012

Celluloseblend: Biograde C 7500, Fa. FKuR Kunststoff GmbH

FKuR plastics - made by nature!®

Technisches Datenblatt

Produktname: **Biograde® C 7500**
Datum/überarbeitet am: 11.11.2010

Version: 2.0
Seite 1 / 1

1. Bezeichnung des Produktes, Verwendung und Hersteller

1.1 Handelsname:	Biograde® C 7500
1.2 Verwendung:	Biologisch abbaubares Polymercompound teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen für die Herstellung von Spritzgussartikeln
1.3 Hersteller:	FKuR Kunststoff GmbH Siemensring 79 D - 47 877 Willich Tel: + 49 (0) 2154 / 92 51-0 Fax: + 49 (0) 2154 / 92 51-51 Mail: info@fkur.com Web: www.fkur.com

2. Mechanische Eigenschaften

Zug-E-Modul	3000	[MPa]	ISO 527
Zugfestigkeit	66	[MPa]	ISO 527
Dehnung bei Zugfestigkeit	12,5	[%]	ISO 527
Bruchspannung	65	[MPa]	ISO 527
Bruchdehnung	12,5	[%]	ISO 527
Biege-E-Modul	2950	[MPa]	ISO 178
Bruchdehnung	kein Bruch	[%]	ISO 178
3,5%-Biegespannung	70	[MPa]	ISO 178
Kerbschlagzähigkeit (Charpy), RT	6,5	[kJ/m²]	ISO 179-1/1 eA
Schlagzähigkeit (Charpy), RT	kein Bruch	[kJ/m²]	ISO 179-1/1 eU
Härte Shore D	80	[-]	DIN 53505
Dichte	1,31	[g/cm³]	ISO 1183
Schüttdichte	760	[kg/m³]	ISO 60

3. Thermische Eigenschaften

Schmelztemperatur	> 180	°C	ISO 3146-C
Formbeständigkeit Vicat A	110	°C	ISO 306
Schmelze-Volumenfließrate MVR (230 °C/5 kg)	15 - 18	[cm³/10 min]	ISO 1133
Schmelzfließrate MFR (230 °C/5 kg)	17 - 21	[g/10 min]	ISO 1133

4. Sonstiges

Die angegebenen Werte wurden an genormten Prüfkörpern im Normklima ermittelt. Die Angaben sind als Richtwerte anzusehen, nicht als verbindliche Mindestwerte. Die Eigenschaften können unter Umständen durch die Verarbeitungsbedingungen beeinflusst werden.

Abbildung A–19: Datenblatt Celluloseblend: Biograde C 7500, Fa. FKuR Kunststoff GmbH - Quelle: FKuR 2012

Stärkeblend:

Bioplast GS 2189, Fa. Biotec - Biologische Naturverpackungen GmbH & Co.KG

BIOTEC®

Technische Information

BIOPLAST® GS 2189

1. Beschreibung

BIOPLAST GS 2189 ist der Markenname von BIOTEC für einen völlig neuartigen, weichmacherfreien thermoplastischen Werkstoff. Daher entstehen keine Ablagerungen oder Dämpfe durch Weichmacher während der Verarbeitung von BIOPLAST GS 2189. Der Werkstoff eignet sich hervorragend zur Flachfolienextrusion, Blasfolienextrusion und zum Spritzgießen von vollständig biologisch abbaubaren Produkten. Die vollständige biologische Abbaubarkeit und andere funktionelle Eigenschaften ermöglichen dem Verarbeiter in Produktbereiche vorzudringen, die den traditionellen thermoplastischen Werkstoffen bisher unzugänglich waren.

2. Eigenschaften

Produktform: Granulat

Parameter	Richtwert	Einheit	Prüfmethode
Korndurchmesser	2,0 – 3,0	mm	Schieblehre
Schmelzedichte	1,1 – 1,3	g/cm³	EN ISO 1133
Dichte	1,2 – 1,4	g/cm³	EN ISO 1183-1/A
Schüttdichte	880 – 940	kg/m³	EN ISO 60
MFI (190°C, 2,16 kg)	20 – 40	g/10 min.	EN ISO 1133
Wassergehalt	< 0,2	Gew.-%	Prüfanweisung BIOTEC

3. Verarbeitung

BIOPLAST GS 2189 lässt sich hervorragend auf Flachfolienanlagen, Blasfolienanlagen und Spritzgießmaschinen verarbeiten.

Hinweise zur Verarbeitung entnehmen Sie bitte unseren Datenblättern „Anlagenkonfiguration und Fahrdaten für die Flachfolienherstellung, Blasfolienherstellung bzw. Spritzgießherstellung aus BIOPLAST GS 2189".

4. Eigenschaften der aus BIOPLAST GS 2189 hergestellten Flach- und Blasfolien bzw. Spritzgießprodukte

Parameter	Richtwert	Einheit	Prüfmethode
Foliendicken	≥ 10	µm	EN ISO 2286-3
Zugfestigkeit – längs (23°C, 50 % r.F.)	40 – 50	MPa	EN ISO 527-3
Zugfestigkeit – quer (23°C, 50 % r.F.)	35 – 45	MPa	EN ISO 527-3
Sauerstoff-Durchlässigkeit (400 µm)	40 – 60	cm³/(m² d)	ASTM F1927-98
Kohlendioxid-Durchlässigkeit (400 µm)	150 – 200	cm³/(m² d)	ASTM D1434
Vicat A (VST/A120)	ca. 60	°C	EN ISO 306
Charpy-Schlagzähigkeit (-20°C)	ca. 75	kJ/m^2	EN ISO 179
Charpy-Schlagzähigkeit (+23°C)	ca. 140	kJ/m^2	EN ISO 179

5. Merkmale der Folie

Folie aus BIOPLAST GS 2189
- ist vollständig biologisch abbaubar
- weist eine mit PS vergleichbare Steifigkeit auf
- ist über Masterbatches einfärbbar
- ist tiefziehfähig
- ist heißsiegelbar
- ist RF-siegelbar

6. Anwendungsgebiete allgemein
- kurzlebige Verbrauchsgüter
- Tiefziehprodukte
- Spritzgießprodukte
- Produkte für Gartenbau
- Verpackungen

Abbildung A–20: Datenblatt Stärkeblend: Bioplast 2189, Fa. Biotec - Biologische Naturverpackungen GmbH & Co.KG - Quelle: Biotec 2012

Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001), Fa. Cereplast Inc.

Cereplast®

Cereplast Hybrid Resins®
Hybrid 101
Low Melt Flow Injection
Molding Grade Property Guide

Cereplast Hybrid Resins® are bio-based compounds containing a significant amount of renewable, ecologically sound sources such as starches from corn, tapioca, wheat and potatoes. Combined with a lower petroleum-based plastic content and renewable resources content, Cereplast Hybrid Resins® offer a significant carbon footprint reduction in the final product.

Hybrid 101 is based on a high quality Polypropylene compounded on state-of-the-art mixing equipments using a proprietary formulation. **Hybrid 101** offers a unique combination of mechanical properties, ease of processing, high aesthetic surface. **Hybrid 101** has been designed to have an excellent balance between impact strength, rigidity and processability.

Hybrid 101 can be processed on existing conventional electric and hydraulic reciprocating screw injection molding machines. Please see our processing guide for guidelines.

Physical Property	ASTM Test Method	Values	Values
Tensile Strength @ Max	D 638	2,520 psi	17.4 Mpa
Tensile Elongation @ Break	D 638	10 %	10 %
Tensile Modulus	D 638	140,000 psi	965 Mpa
Flexural Modulus	D 790	100,000 psi	690 Mpa
Flexural Strength	D 790	3,140 psi	21.6 Mpa
Notched Izod Impact Strength (23°C)	D 256	1.03 ft-lb/in	0.055 kJ/m
Temperature Deflection Under Load (0.45 Mpa)	D 648	165°F	74°C
Melt Flow Index 190°C @ 2.16 Kg	D 1238	6 g/10min.	6 g/10min
Density	D792 Method A	0.92	0.92

(Typical values, not to be construed as specifications)

Disclaimer:
The technical data and suggested applications presented in this property guide are provided without charge and are believed to be reliable. Cereplast, Inc. has no control over how this material is processed and used by its customers, and therefore does not offer a guarantee, either expressed or implied, that the same results described in this publication will be obtained. Each user of this material should make his/her own test to determine the suitability of the material for the particular applications and planned disposal method. No freedom from any patent owned by Cereplast, Inc. or others is to be interfered. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time. Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's work place and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Cereplast, Inc. assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OR MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.

Cereplast, Inc.
Tel. 310.615.1900 Fax 310.615.9800
300 North Continental Boulevard, Suite 100 El Segundo, CA 90245
Email: info@cereplast.com

Abbildung A–21: Datenblatt Stärkeblend: Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001), Fa. Cereplast Inc.- Quelle: Cereplast 2012

Mater-Bi NF01U, Fa. Novamont S.p.A.

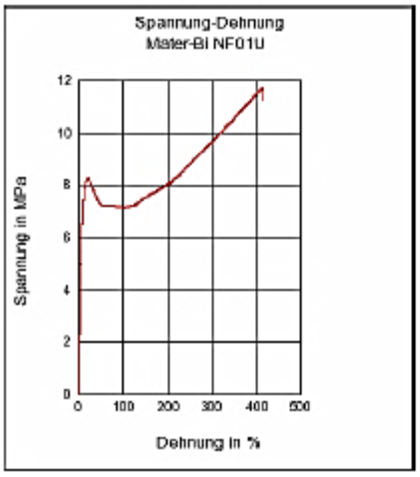
Mater-Bi NF01U basierend auf unabhängigen und vergleichbaren Untersuchungen
PSAC... - Granulat/Pulver - Novamont S.p.A

Mechanische Kennwerte	Wert	Einheit	Prüfnorm
Zug-Modul (+23°C)	147	MPa	ISO 527-1/-2
Streckspannung (+23°C)	8.3	MPa	ISO 527-1/-2
Streckdehnung (+23°C)	19.4	%	ISO 527-1/-2
Charpy-Schlagzähigkeit (+23°C)	N	kJ/m²	ISO 179/1eU
Charpy-Schlagzähigkeit (-30°C)	N	kJ/m²	ISO 179/1eU
Charpy-Kerbschlagzähigkeit (+23°C)	N	kJ/m²	ISO 179/1eA
Charpy-Kerbschlagzähigkeit (-30°C)	4.98	kJ/m²	ISO 179/1eA

Weitere Kennwerte	Wert	Einheit	Prüfnorm
MFI	5.73	g/10min	ISO 1133
Temperatur	190	°C	ISO 1133
Belastung	2.16	kg	ISO 1133
Schmelzevolumenrate	4.92	cm³/10min	ISO 1133
Temperatur	190	°C	ISO 1133
Belastung	2.16	kg	ISO 1133
Vicat-Erweichungstemperatur (120°C/h 10N)	72	°C	ISO 306
Wärmeformbeständigkeit (HDT A)	32	°C	ISO 75-1/-2
Wärmeformbeständigkeit (HDT B)	44	°C	ISO 75-1/-2
Spez. Wärmekapazität der Schmelze	1.56	J/(g K)	ISO 11357-4
Dichte	1290	kg/m³	ISO 1183-1

Probekörperherstellung	Wert	Einheit	Prüfnorm
Werkzeugtemperatur	25	°C	-
Verarbeitungstemperatur	185	°C	-
Prüfstelle	FHH	-	-

Spannung-Dehnung



Verarbeitungsinformationen

Spritzgießen

Ohne Nachdruck
Vortrocknung 50°, 12h
Halbautomatik Betrieb

Erstellt: 2012-06-22 Quelle: www.materialdatacenter.com - Diese Angaben basieren auf unabhängigen Untersuchungen der Fachhochschule Hannover. Seite: 1/1

Abbildung A–22: Datenblatt Stärkeblend: Mater-Bi NF01U, Fa. Novamont S.p.A.- Quelle: Novamont 2012

Mater-Bi YI01U/C, Fa. Novamont S.p.A.

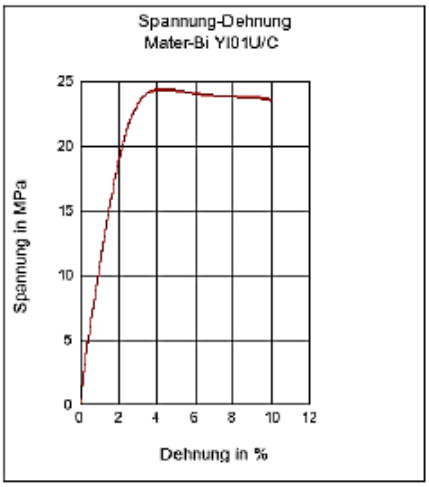
Mater-Bi YI01U/C basierend auf unabhängigen und vergleichbaren Untersuchungen
PSAC... - Granulat/Pulver - Novamont S.p.A

Mechanische Kennwerte	Wert	Einheit	Prüfnorm
Zug-Modul (+23°C)	1240	MPa	ISO 527-1/-2
Streckspannung (+23°C)	23.9	MPa	ISO 527-1/-2
Streckdehnung (+23°C)	4.36	%	ISO 527-1/-2
Bruchspannung (+23°C)	23.1	MPa	ISO 527-1/-2
Bruchdehnung (+23°C)	10.7	%	ISO 527-1/-2
Zugfestigkeit (+23°C)	23.9	MPa	ISO 527-1/-2
Dehnung bei Zugfestigkeit (+23°C)	4.36	%	ISO 527-1/-2
Charpy-Schlagzähigkeit (+23°C)	28.9	kJ/m²	ISO 179/1eU
Charpy-Schlagzähigkeit (-30°C)	20.2	kJ/m²	ISO 179/1eU
Charpy-Kerbschlagzähigkeit (+23°C)	2.06	kJ/m²	ISO 179/1eA
Charpy-Kerbschlagzähigkeit (-30°C)	1.33	kJ/m²	ISO 179/1eA

Weitere Kennwerte	Wert	Einheit	Prüfnorm
MFI	2.86	g/10min	ISO 1133
Temperatur	190	°C	ISO 1133
Belastung	5	kg	ISO 1133
Schmelzevolumenrate	2.27	cm³/10min	ISO 1133
Temperatur	190	°C	ISO 1133
Belastung	5	kg	ISO 1133
Vicat-Erweichungstemperatur (120°C/h 10N)	85	°C	ISO 306
Wärmeformbeständigkeit (HDT A)	46	°C	ISO 75-1/-2
Wärmeformbeständigkeit (HDT B)	62	°C	ISO 75-1/-2
Spez. Wärmekapazität der Schmelze	1.51	J/(g K)	ISO 11357-4
Dichte	1380	kg/m³	ISO 1183-1

Probekörperherstellung	Wert	Einheit	Prüfnorm
Werkzeugtemperatur	30	°C	-
Verarbeitungstemperatur	220	°C	-
Prüfstelle	FHH	-	-

Spannung-Dehnung



Erstellt: 2012-06-22 Quelle: www.materialdatacenter.com - Diese Angaben basieren auf unabhängigen Untersuchungen der Fachhochschule Hannover. Seite: 1/2

Abbildung A–23: Datenblatt Stärkeblend: Mater-Bi YI01U/C, Fa. Novamont S. p. A. – Quelle: Novamont 2012

PLA-Blend:

Ecovio C2203, Fa. BASF SE

Typical basic material properties of Ecovio® F Film C2203

Property	Unit	Test Method	*Ecovio® F Film C2203*	Lupolen® 2420 F
Mass density	g/cm³	ISO 1183	*1.24 – 1.26*	0.922 – 0.925
Melt flow rate MFR 190 °C, 2.16 kg	g/10 min.	ISO 1133	*< 2*	0.6 – 0.9
Melt volume rate MVR 190 °C, 5 kg	ml/10 min.	ISO 1133	*3.5 – 7.5*	-
Melting points	°C °C	DSC DSC	*110 – 120* *140 – 155*	111
Shore D hardness	-	ISO 868	*59*	48
Vicat VST A/50	°C	ISO 306	*70*	96

Typical properties of Ecovio® F Film C2203 blown film, 50 µm

Property	Unit	Test Method	*Ecovio® F Film C2203*	Lupolen® 2420 F
Tranmission	%	ASTM D 1003	*85*	8
Tensile modulus	MPa	ISO 527	*840/280*	260/-
Tensile strength **Ultimate strength** **Ultimate Elongation**	MPa MPa %	ISO 527 ISO 527 ISO 527	*39/30* *39/29* *330/430*	26/20 - 300/600
Failure Energy (Dyna Test)	J/mm	DIN 53373	*42*	5.5
Permeation rates:				
Oxygen	cm³/(m²*d*bar)	ASTM D 3985	*670*	2900
Water vapour	g/(m²*d)	ASTM F 1249	*84*	1.7

Abbildung A–24: Datenblatt PLA-Blend: Ecovio C2203, Fa. BASF SE - Quelle: BASF 2012

Ecovio C2224, Fa. BASF SE

Typical basic material properties of Ecovio® F Blend C2224

Property	Unit	Test Method	*Ecovio® F Blend C2224*	Lupolen® 2420 F
Mass density	g/cm³	ISO 1183	*1.24 – 1.26*	0.922 – 0.925
Melt flow rate MFR 190 °C, 2.16 kg	g/10 min.	ISO 1133	*< 2.5*	0.6 – 0.9
Melt volume rate MVR 190 °C, 5 kg	ml/10 min.	ISO 1133	*3.0 – 6.5*	-
Melting points	°C °C	DSC DSC	*110 – 120* *140 – 155*	111
Shore D hardness	-	ISO 868	*59*	48
Vicat VST A/50	°C	ISO 306	*68*	96

Typical properties of Ecovio® F Blend C2224 blown film, 50 µm

Property	Unit	Test Method	*Ecovio® F Blend C2224*	Lupolen® 2420 F
Haze	%	ASTM D 1003	*85*	8
Tensile modulus	MPa	ISO 527	*750/520*	260/-
Tensile strength **Ultimate strength** **Ultimate Elongation**	MPa MPa %	ISO 527 ISO 527 ISO 527	*35/27* *35/27* *320/250*	26/20 - 300/600
Failure Energy (Dyna Test)	J/mm	DIN 53373	*38*	5.5
Permeation rates:				
Oxygen (23°C, dry)	cm³/(m²d*bar) g/(m²*d)	ASTM D 3985	*860*	2900
Water vapour (23°C, 85% r.h.)		ASTM F-1249	*98*	1.7

Abbildung A–25: Datenblatt PLA-Blend: Ecovio C2224, Fa. BASF SE - Quelle: BASF 2012

Bio-Flex F 1130, Fa. FKuR Kunststoff GmbH

FKuR
plastics - made by nature!®

Technisches Datenblatt

Produktname: **Bio-Flex® F 1130**
Datum/überarbeitet am: 17.02.2010 (ehem. Bio-Flex® 219 F)

Version: 3.1
Seite 1 / 1

1. Bezeichnung des Produktes, Verwendung und Hersteller

1.1 Handelsname:	Bio-Flex® F 1130 (ehem. Bio-Flex® 219 F)
1.2 Verwendung:	Biologisch abbaubares Polymercompound für die Herstellung von Folien
1.3 Hersteller:	FKuR Kunststoff GmbH Siemensring 79 D - 47 877 Willich Tel: + 49 (0) 2154 / 92 51-0 Fax: + 49 (0) 2154 / 92 51-51 Mail: info@fkur.com Web: www.fkur.com

2. Mechanische Eigenschaften

Zug-E-Modul	390	[MPa]	ISO 527
Zugfestigkeit	17	[MPa]	ISO 527
Dehnung bei Zugfestigkeit	> 300	[%]	ISO 527
Bruchspannung	kein Bruch	[MPa]	ISO 527
Bruchdehnung	kein Bruch	[%]	ISO 527
Biege-E-Modul	370	[MPa]	ISO 178
Bruchdehnung	kein Bruch	[%]	ISO 178
3,5%-Biegespannung	9	[MPa]	ISO 178
Kerbschlagzähigkeit (Charpy), RT	kein Bruch	[kJ/m²]	ISO 179-1/1 eA
Schlagzähigkeit (Charpy), RT	kein Bruch	[kJ/m²]	ISO 179-1/1 eU
Dichte	1,40	[g/cm³]	ISO 1183
Schüttdichte	830	[kg/m³]	ISO 60

3. Thermische Eigenschaften

Schmelztemperatur	> 155	[°C]	ISO 3146-C
Erweichungstemperatur Vicat A	89	[°C]	ISO 306
Wäremformbeständigkeit HDT B	n/a	[°C]	ISO 75
Schmelze-Volumenfließrate MVR (190 °C/2,16 kg)	1,5 - 3,5	[cm³/10 min]	ISO 1133
Schmelzfließrate MFR (190 °C/2,16 kg)	2 - 4	[g/10 min]	ISO 1133

4. Barriereeigenschaften (Dicke: 45 µm)

Wasserdampf	70	[g/(m²•d)]	ISO 15 106-3
Sauerstoff	850	[cm³/(m²•d•bar)]	ISO 15 105-2
Stickstoff	160	[cm³/(m²•d•bar)]	DIN 53380-2

5. Sonstiges

Die angegebenen Werte wurden an genormten Prüfkörpern im Normklima ermittelt. Die Angaben sind als Richtwerte anzusehen, nicht als verbindliche Mindestwerte. Die Eigenschaften können unter Umständen durch die Verarbeitungsbedingungen beeinflusst werden.

Abbildung A–26: Datenblatt des PLA-Blend: Bio-Flex F 1130, Fa. FKuR Kunststoff GmbH - Quelle: FKuR 2012

Polyester-Blend:

Compostable 6001, Fa. Cereplast Inc.

Cereplast

Cereplast Compostables®
Compostable 6001
High Impact Foam Sheet Extrusion and Thermoforming Grade
Property Guide

Cereplast Compostables® resins are renewable, ecologically sound substitutes for petroleum-based plastic product, replacing nearly 100% of the petroleum-based additives used in traditional plastics. Cereplast Compostables® resins are using polymer and additives derived from starch and other renewable resources chemistry. These components are carefully blended together on state-of-the-art compounding equipments.

All Cereplast Compostables® resins, including **Compostable 6001**, are certified as biodegradable and compostable in the United States and Europe, meeting BPI (Biodegradable Products Institute www.bpiworld.com) standards for compostability (ASTM6400D99, ASTM6868) and European Bioplastics Standards (EN13432).

Compostable 6001 has been designed to have an excellent balance of strength, increased toughness and processability. Compostable 6001 can be processed on existing sheet extrusion and thermoforming machines. Please see our processing guide for processing and material drying guidelines. This can be found at www.cereplast.com.

Compostable 6001 are recommended for extrusion and thermoforming application like cups, plates, bowls, trays, clamshells, containers, packaging, sheets, displays and more...

Physical Property	ASTM Test Method	Values	Values
Tensile Strength @ Max	D 638	8,040 psi	55.5 Mpa
Tensile Elongation @ Break	D 638	5.5 %	5.5 %
Tensile Modulus	D 638	750,000 psi	5,170 Mpa
Flexural Modulus	D 790	610,000 psi	4,210 Mpa
Flexural Strength	D 790	13,100 psi	90.3 Mpa
Notched Izod Impact (23°C)	D 5420	8.5 In-lb	45.4 J
Temperature Deflection Under Load (0.45 Mpa)	D 648	130 °F	54 °C
Melt Flow Index 190°C @ 2.16 Kg	D 1238	3.5 g/10min.	3.5 g/10min
Density	D792 Method A	1.43	1.43

(Typical values, not to be construed as specifications)

Cereplast, Inc.
Tel. 310.615.1900 Fax 310.615.9800
300 North Continental Boulevard, Suite 100 El Segundo, CA 90245
Email: info@cereplast.com
05.21.2010 Compostable 6001 Property Guide

Abbildung A–27: Datenblatt Polyester-Blend: Compostable 6001, Fa. Cereplast Inc. - Quelle: Cereplast 2012

Konventionelle Kunststoffe

PE-LD: DOW LDPE 780E, Fa. Dow Chemical Company

DOW™ LDPE 780E

The Dow Chemical Company - *Low Density Polyethylene*

Units SI

Action | Legend (Open)

General Information

Product Description

LDPE 780E Low Density Polyethylene Resin can be readily processed using conventional injection moulding techniques utilising melt temperatures between 140 and 250°C, a mould temperature between 10 and 50°C, and injection pressure between 50 and 150 MPa.

When properly injection moulded, 780E Low Density Polyethylene Resin exhibit:

- Excellent flow
- Good rigidity
- Good surface gloss

Note: LDPE 780E Low Density Polyethylene Resin should comply with FDA regulation 177.1520 and with most European food contact regulations when used unmodified and processed according to good manufacturing practices for contact applications. Please, contact your nearest Dow office for food contact compliance statements.The purchaser remains responsible for determining whether the use complies with all relevant regulations.

Applications:

- Housewares.
- Toys & leisures.
- Containers.
- Compounding.

General	
Material Status	• Commercial: Active
Availability	• Europe
Agency Ratings	• FDA 21 CFR 177.1520
Forms	• Pellets

ASTM & ISO Properties [1]

Physical	Nominal Value	Unit	Test Method
Specific Gravity	0.923	g/cm³	ASTM D792
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (190°C/2.16 kg)	20	g/10 min	ISO 1133
Molding Shrinkage - Flow	2.3	%	ASTM D955
Molding Shrinkage - Across Flow	1.5	%	ASTM D955
Environmental Stress-Cracking Resistance (Compression Molded)	1.40	hr	ASTM D1693
Spiral Flow Length			Internal Method
_ [2]	8.50	cm	
_ [3]	4.90	cm	
Mechanical	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Tensile Modulus - 2% Secant (Compression Molded)	164	MPa	ISO 527-2
Tensile Stress (Yield, Compression Molded)	8.20	MPa	ISO 527-2
Tensile Stress (Break, Compression Molded)	10.5	MPa	ISO 527-2
Tensile Strain (Break, Compression Molded)	50	%	ISO 527-2
Films	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Tensile Elongation - MD (Break, 200 µm)	700	%	ASTM D882
Tensile Elongation - TD (Break, 200 µm)	750	%	ASTM D882
Impact	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Tensile Impact Strength	256	kJ/m²	ISO 8256
Hardness	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Shore Hardness (Shore D)	49		ISO 868
Thermal	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Vicat Softening Temperature	93.0	°C	ASTM D1525

Notes

[1] Typical properties: these are not to be construed as specifications.

[2] 1200 bar

[3] 600 bar

Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

Abbildung A–28: Technisches Datenblatt des eingesetzten PE-LD - Quelle: Dow Chemical Company 2012

PET: Lighter C93, Fa. Equipolymers

Lighter™ C93

Equipolymers - *Polyethylene Terephthalate*

Units SI

Action | Legend (Open)

General Information

Product Description

Lighter Resins are polyethylene terephthalate produced from PTA and MEG. These are specifically designed for the production of beverage, food and other liquid containers for thermoforming.
There are several LIGHTER PET polymers, designed for the specific performance requirements of different applications, including very good mechanical properties, excellent clarity, and a wide processing range on all injection and stretch blow molding machines. LIGHTER C93 is particularly suitable for bottling mineral water since it is designed specifically to minimize the formation of acetaldehyde. In general this grade is recommended for bottles for both still and carbonated mineral water. LIGHTER C93 is also suitable for the production of extruded thermoformable sheets.

General

Material Status	• Commercial: Active		
Availability	• Europe	• North America	
Features	• Good Processability	• High Clarity	
Uses	• Bottles		
Forms	• Pellets		
Processing Method	• Blow Molding	• Stretch Blow Molding	• Thermoforming

ASTM & ISO Properties [1]

Physical	Nominal Value	Unit	Test Method
Apparent Density	0.88	g/cm³	ISO 60
Mechanical	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Tensile Modulus	2300	MPa	ISO 527-2
Tensile Stress (Yield)	55.0	MPa	ISO 527-2
Tensile Stress (Break)	24.0	MPa	ISO 527-2
Tensile Strain (Yield)	4.0	%	ISO 527-2
Tensile Strain (Break)	250	%	ISO 527-2
Flexural Modulus	2100	MPa	ISO 178
Impact	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Notched Izod Impact Strength (23°C)	4.5	kJ/m²	ISO 180
Thermal	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Glass Transition Temperature (DSC)	78.0	°C	DSC
Vicat Softening Temperature	77.0	°C	ISO 306/B50
Melting Temperature (DSC)	247	°C	ISO 3146
CLTE - Flow	0.000083	cm/cm/°C	ISO 11359-2

Additional Information

The value listed as Apparent Denisty, ISO 60, was tested in accordance with 1/MA/1/008.
The value listed as Glass Transition Temperature, DSC, was tested in accordance with 1/MA/1/007.
The value listed as Melting Point(Peak), DSC, was tested in accordance with 1/MA/1/007.
Crystallinity, 1/MA/1/018, %. 50 min.
Weight of 100 Granules, 1/MA/1/015, 1.5g
ISO Viscosity Number, ISO 1628/5, 93 ml/g
Intrinsic Viscosity, 1/MA/1/002, 0.80±0.02 dl/g
Acetaldehyde, 1/MA/1/004, 1 ppm max.
Color, 1/MA/1/003, coordinate b, 1.5 max.
Fine Particles Content, 1/MA/1/001, 500 ppm max.
Moisture, 1/MA/1/005, 0.4 % max.

Note: injection molding process conditions for preparation of test specimens: melt temperature 277°C, mold temperature 20°C, injection velocity 200 mm/sec, hold pressure 5.52 MPa

Notes

[1] Typical properties: these are not to be construed as specifications.

Abbildung A–29: Technisches Datenblatt des eingesetzten PET - Quelle: Equipolymers 2012

PS: Styron 634, Fa. Styron LLC

STYRON™ 634

Styron LLC - *General Purpose Polystyrene*

Units SI

Action | Legend (Open)

General Information

Product Description

STYRON 634 is a general purpose polystyrene with an ideal combination of characteristics making it suitable for use on its own or in blends with impact polystyrene both for extrusion and injection molding.

Applications:
- Petri dishes
- Household applications
- Packaging applications

Complies with:
- Europe EU-Directive 2002/72/EC
- U.S. FDA 21 CFR 177.1640
- Consult the regulations for complete details.

General			
Material Status	• Commercial: Active		
Availability	• Europe		
Agency Ratings	• EU 2002/72/EC	• FDA 21 CFR 177.1640	
Appearance	• Clear/Transparent		
Forms	• Pellets		
Processing Method	• Blow Molding • Extrusion	• Injection Molding • Sheet Extrusion	• Thermoforming

ASTM & ISO Properties [1]

Physical	Nominal Value	Unit	Test Method
Density	1.05	g/cm³	ISO 1183
Density	1050	kg/m³	ISO 1183 [2]
Apparent Density	0.60	g/cm³	ISO 60
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (200°C/5.0 kg)	3.5	g/10 min	ISO 1133
Melt volume-flow rate (200°C/5.0 kg)	4.00	cm³/10min	ISO 1133 [2]
Water Absorption (Saturation)	0.0	%	ISO 62 [2]
Water Absorption (Equilibrium)	0.10	%	ISO 62 [2]
Viscosity number	99.0	cm³/g	ISO 307, 1157, 1628 [2]
Mechanical	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Tensile modulus	3350	MPa	ISO 527-2 [2]
Tensile Stress (Yield)	54.0	MPa	ISO 527-2/5
Tensile Stress (Yield)	51.0	MPa	ISO 527-2 [2]
Tensile Strain (Yield)	3.0	%	ISO 527-2 [2]
Tensile Strain (Break)	2.0	%	ISO 527-2/5
Nominal strain at break	3.0	%	ISO 527-2 [2]
Flexural Modulus	3500	MPa	ISO 178
Flexural Strength	85.0	MPa	ISO 178
Hardness	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Rockwell Hardness (R-Scale)	105		ISO 2039-2
Ball Indentation Hardness	150	MPa	ISO 2039-1
Thermal	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Heat Deflection Temperature (0.45 MPa, Annealed)	96.0	°C	ISO 75-2/B
Deflection Temperature Under Load (0.45 MPa)	90.0	°C	ISO 75-2 [2]
Heat Deflection Temperature (1.8 MPa, Annealed)	94.0	°C	ISO 75-2/A
Deflection Temperature Under Load (1.8 MPa)	80.0	°C	ISO 75-2 [2]
Vicat Softening Temperature			
–	102	°C	ISO 306/A120
–	95.0	°C	ISO 306/B50
Vicat Softening Temperature (50°C/h, B (50N))	95.0	°C	ISO 306 [2]
CLTE - Flow	0.000080	cm/cm/°C	ISO 11359-2 [2]
CLTE - Transverse	0.000070	cm/cm/°C	ISO 11359-2 [2]

Electrical	Nominal Value	Unit	Test Method
Surface resistivity	1.0E+13	ohms	IEC 60093 [2]
Volume resistivity	> 1.0E+15	ohm·m	IEC 60093 [2]
Dielectric Constant (1 MHz)	2.50		ASTM D150
Relative Permittivity (100 Hz)	2.50		IEC 60250 [2]
Relative Permittivity (1 MHz)	2.50		IEC 60250 [2]
Dissipation Factor (1 MHz)	0.000060		ASTM D150
Dissipation Factor (100 Hz)	0.000090		IEC 60250 [2]
Dissipation Factor (1 MHz)	0.000060		IEC 60250 [2]
Electric strength	140	kV/mm	IEC 60243-1 [2]
Flammability	**Nominal Value**	**Unit**	**Test Method**
Flame Rating - UL [3] (1.60 mm)	HB		UL 94
Burning Behav. at 1.6mm nom. thickn. (1.60 mm, UL)	HB		ISO 1210 [2]

Notes

[1] Typical properties: these are not to be construed as specifications.

[2] Tested in accordance with ISO 10350. 23°C/50%r.h. unless otherwise noted.

[3] This rating not intended to reflect hazards presented by this or any other material under actual fire conditions.

Abbildung A–30: Technisches Datenblatt des eingesetzten PS - Quelle: Styron LLC 2012

A.2 Elementaranalyse

Wie in Kapitel 2.2 angedeutet kann es bei der Bewertung der Untersuchungsergebnisse vieler Biopolymere und deren Blends aufgrund der Unkenntnis über deren genaue Zusammensetzung bzw. Summenformel zu Schwierigkeiten kommen.

untersuchte Biopolymerwerkstoffe	Handelsname	bekannte und ermittelte Summen- bzw. Verhältnisformel
Polyester (PBS)	GS PLA AD92W	$C_8H_{12}O_4$
Polyester (PBAT)	Ecoflex C1200	$C_{18}H_{20}O_7$
Polyvinylalkohol (PVOH)	Mowiol 5-88	Hydroxylgruppe (88 wt-%): C_2H_4O Acetatgruppe (12 wt-%): $C_4H_6O_2$
Polycaprolacton (PCL)	Caprowax P 6002	$C_6H_{10}O_2$
Polycaprolacton (PCL)	Caprowax P 6006	$C_6H_{10}O_2$
Polymilchsäure (PLA)	PLA 2002 D	$C_3H_4O_2$
Polymilchsäure (PLA)	PLA 3001 D	$C_3H_4O_2$
Polymilchsäure (PLA)	PLA 4032 D	$C_3H_4O_2$
Polymilchsäure (PLA)	PLA 4060 D	$C_3H_4O_2$
Polymilchsäure (PLA)	PLA 7000 D	$C_3H_4O_2$
Bio-PE	PE-LD Versuchstyp	C_2H_4
Celluloseregenerate	NatureFlex 30NE	$C_7H_{11}O_5$
Derivate der Cellulose	Biocellat 6V-30-S Natur T1807	$C_{10}H_{14}O_7$
thermoplastische Stärke (TPS)	Bioplast GF 106/02	$C_{14}H_{17}O_6$
Celluloseblends	Biograde C 7500 CL	$C_{11}H_{14}O_6$
Stärkeblends	Bioplast GS 2189	$C_9H_{13}O_6$
Stärkeblends	Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)	Stärkeanteil (56,48 wt-%): $C_6H_{10}O_5$ PP-Anteil (43,52 wt-%): C_3H_6
Stärkeblends	Mater-Bi YI01G	$C_9H_{13}O_6$
Stärkeblends	Mater-Bi NF01U	$C_{14}H_{17}O_7$
PLA-Blends	Ecovio C2224	$C_{11}H_{12}O_5$
PLA-Blends	Bio-Flex F 1130	$C_{16}H_{18}O_6$
Polyesterblends	Compostable 6001	$C_5H_8O_3$

Tabelle A-1: Übersicht der Summen- bzw. Verhältnisformeln der relevanten Biopolymere und Biopolymerblends für die Untersuchungen zur Biogasproduktion und Verbrennung

Anhand der im Kapitel beschrieben Methode können jedoch die Massenanteile und bei bekannter Molekülmasse aus diesem prozentualen Gehalt die Verhältnis- bzw. Summenformel der Elemente C, H, O, N und S bestimmt werden. Die Tabelle stellt die Ergebnisse dieser Untersuchungen dar.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass es bereits durch minimale Abweichungen in der Rezeptur der handelsüblichen Biopolymere zu Veränderungen in den Ergebnissen der Elementaranalyse und damit der Verhältnisformeln kommen kann. Daher sind die ermittelten Werte und die daraus resultierenden Verhältnisformeln ausschließlich auf die untersuchten Chargen der Biopolymere zu verwenden. Dies gilt in besonderer Weise für die untersuchten Celluloseregenerate, Derivate der Stärke und Cellulose sowie den Biopolymerblends.

A.3 Radiokarbonmethode

Berechnung des biogenen Potentials eines Biopolymer-Blends ohne ^{14}C-Messung mit bekannten Blendanteilen

Unter Anwendung der Korrekturfaktoren kann allerdings auch bereits vor einer ^{14}C-Analyse das biogene Potenzial von Biopolymer-Blends abgewogen werden. Ebenfalls Voraussetzung für diese Methode ist ein Werkstoff, dessen Anteile jeweils vollständig aus fossilen oder biogenen Rohstoffen bestehen. Grundvoraussetzung sind auch hier die absoluten Kohlenstoffanteile bzw. Korrekturfaktoren der Blendpartner.

Beispielhaft sei hier ein Blends aus Copolyester und Polylactid dargestellt. Das PLA ist dabei vollständig biogenen Ursprunges. Das Copolyester, fast vollständig fossilen Ursprunges, geht in diesem Beispiel als zu 100 % petrochemisch in die Berechnungen ein.

• Copolyester :

$C_{18}H_{20}O_7 = 348{,}35\ \frac{g}{mol}$

→ C-Anteil: $\frac{18 \cdot 12}{348} = 0{,}62$

→ 62 % Kohlenstoff im Copolyester

• PLA :

$C_3H_4O_2 = 72{,}06\ \frac{g}{mol}$

→ C-Anteil: $\frac{3 \cdot 12}{72} = 0{,}5$

→ 50 % Kohlenstoff im PLA

Sofern die Relation beider Komponenten zueinander im Blend bekannt ist, lässt sich mit den berechneten Faktoren der Gesamtkohlenstoffanteil ermitteln, aus welchem wiederum auf den Anteil an biogenem Kohlenstoff geschlossen werden kann. Für das gewählte Blend aus Copolyester und PLA sei hier wahlweise ein 1:1-Verhältnis angenommen:

$$0{,}5_{PLA} \cdot 0{,}5 \frac{g_{Bio-C_{PLA}}}{g_{PLA}} = 0{,}25 g_{Bio-C_{PLA}}$$

$$0{,}5_{Copolyester} \cdot 0{,}62 \frac{g_{C_{Copolyester}}}{g_{Copolyester}} = 0{,}31 g_{C_{Copolyester}}$$

$$= \sum C_{gesamt} \; = \; 0{,}56$$

Dieser Wert entspricht 56 % Gesamtkohlenstoff im Biopolymerblend und bildet die Grundlage für die Berechnung des biogenen Kohlenstoffanteils dieser absoluten Kohlenstoffmenge:

$$Bio - C = \frac{0{,}25\, g_{Bio-C_{PLA}}}{0{,}56\, g_C} = \; 0{,}4464$$

Dieser Wert entspricht einem biogenen Anteil von 44,64 % am Gesamtkohlenstoff im Biopolymerblend und würde bei der Ermittlung durch die Radiokarbonmethode ermittelt werden.

Auflistung der Untersuchungsergebnisse der ^{14}C-Messung

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Radiokarbonmethode an den untersuchten Biopolymeren tabellarisch dargestellt werden.

Biopolymere	Handelsname	biobasierter Kohlenstoffgehalt		biobasierter Werkstoffgehalt [%]
		absolut [%]	relativ [%]	
Polyester (PBS)	GS PLA AD92W	1,5	0,84	1,5
Polyester (PBAT)	Ecoflex C1200	0	0	0
PVOH	Mowiol 5-88	0	0	0
PCL	Caprowax P 6002	45,41	28,66	45,4
PCL	Caprowax P 6006	45,41	28,66	45,4
PLA	PLA 2002 D	100	50	100
PLA	PLA 3001 D	99,7	49,9	99,7
PLA	PLA 3051 D	99,6	49,8	99,6
PLA	PLA 4032 D	100	50	100
PLA	PLA 7000 D	100	50	100
Bio-PE	PE-LD Versuchstyp	93,9	80,8	93,9
Celluloseregenerate	NatureFlex 30NE	99,3	43,8	99,5
Derivate der Cellulose	Biocellat 6V-30-S Natur T1807	52,3	25,6	52,3
thermoplastische Stärke	Bioplast GF 106/02	22,9	13	29,49
Celluloseblends	Biograde C 7500 CL	53,7	27,3	62,04
Stärkeblends	Bioplast GS 2189	71,1	34,2	77,61
Stärkeblends	Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)	37,3	23,7	53,76
Stärkeblends	Mater-Bi YI01G	70	33,7	76,68
Stärkeblends	Mater-Bi NF01U	37,3	15,5	35,29
PLA-Blends	Ecovio C2224	44	24,7	49,35
PLA-Blends	Bio-Flex F 1130	13,5	8,11	16,22
Polyesterblends	Compostable 6001	91,9	44,06	93,74

Tabelle A-2: Übersicht des biobasierten Kohlenstoff- bzw. Werkstoffgehaltes der relevanten Biopolymere und deren Blends

Bei den Ergebnissen erfolgt neben der generellen Unterscheidung zwischen dem biobasierten Kohlenstoffgehalt und dem daraus resultierenden Werkstoffgehalt auch eine Unterscheidung des absolut und relativ biobasierten C-Gehalt. Absolut stellt dabei das tatsächliche Messergebnis dar, während der relative Wert auf den Kohlenstoffanteil der Summen- bzw. Verhältnisformel bezogen wird. So hat

bspw. PLA einen gemessenen biobasierten Kohlenstoffgehalt von 100 %. Da allerdings Kohlenstoff nur zu 50 % in der Summenformel enthalten ist, ergibt der relative, biobasierte Kohlenstoffgehalt ebenfalls nur 50 %.

A.4 Theoretische Berechnungen – theoretisch zu erwartende Biogaswerte

Die Berechnung des Gaspotentials erfolgt mit Hilfe einer empirisch von Buswell und Mueller ermittelten Gleichung. Anhand des Beispiels von PLA sollen hier die Rechenwege sowohl der Biogaszusammensetzung, als auch der abgeschätzten Biogasmenge dargestellt werden. Als Berechnungsgrundlage wird dabei die bekannte oder ermittelte Summen- bzw. Verhältnisformel verwendet und das molare Volumen unter Standardbedingungen (298 K (25 °C), 1013 hPa) von 24, 46 $\frac{l}{mol}$ angenommen.

Elementarzusammensetzung des PLA-Monomers: $C_3H_4O_2$ / Molare Masse: 72,0627 $\frac{g}{mol}$

Berechnung der Summengleichung der Probe:

$$C_nH_aO_b + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right) \cdot H_2O \rightarrow \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right) \cdot CO_2 + \left(\frac{a}{8} + \frac{n}{2} - \frac{b}{4}\right) \cdot CH_4$$

$$C_3H_4O_2 + \left(3 - \frac{4}{4} - \frac{2}{2}\right) \cdot H_2O \rightarrow \left(\frac{3}{2} - \frac{4}{8} + \frac{2}{4}\right) \cdot CO_2 + \left(\frac{4}{8} + \frac{3}{2} - \frac{2}{4}\right) \cdot CH_4$$

$$C_3H_4O_2 + H_2O \rightarrow 1\frac{1}{2} \cdot CO_2 + 1\frac{1}{2} \cdot CH_4$$

$$\Rightarrow 2\,C_3H_4O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 3\,CO_2 + 3\,CH_4$$

Berechnung des Biogasertrages in Litern (l) je Mol PLA:

$$1\,mol_{PLA} = 1{,}5\,mol_{CO_2} + 1{,}5\,mol_{CH_4}$$

$$1\,mol_{PLA} = 3\,mol_{Biogas} \cdot 24{,}46\,\frac{l}{mol_{Biogas}} \quad (unter\ Standardbedingungen)$$

$$1\,mol_{PLA} = 73{,}38\,l_{Biogas}$$

Berechnung des Biogasertrages in Litern (l) je Einwaage (bspw. 300 g):

$$300\,g \div 72{,}06\,\frac{g}{mol} = 4{,}16\,mol$$

$$4{,}16\,mol_{PLA} = 6{,}24\,mol_{CO_2} + 6{,}24\,mol_{CH_4}$$

$$4{,}16\,mol_{PLA} = 12{,}48\,mol_{Biogas} \cdot 24{,}46\,\frac{l}{mol_{Biogas}} \quad (unter\ Standardbedingungen)$$

$$4{,}16\,mol_{PLA} = 305{,}26\,l_{Biogas}$$

In der anschließenden Tabelle sind alle berechneten Werte der untersuchten Biopolymere aufgelistet.

Biopolymer	Handelsname	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	Biogas [$\frac{l}{je...}$]		
			pro Mol Biopolymer	pro 300 g Biopolymer	pro 6 g Biopolymer
Polyester (PBS)	GS PLA AD92W	172,16	195,86	340,93	6,85
Polyester (PBAT)	Ecoflex C1200	348,35	440,28	379,01	7,49
PVOH	Mowiol 5-88	Hydroxylgr. (88 wt-%): 44,05 Acetatgr.: (12 wt-%): 102,47	54,79	327,51	6,56
PCL	Caprowax P6002	114,14	146,76	385,82	7,78
PCL	Caprowax P6006	114,14	146,76	385,82	7,78
PLA	PLA 2002 D	72,06	73,38	305,26	6,09
PLA	PLA 3001 D	72,06	73,38	305,26	6,09
PLA	PLA 3051 D	72,06	73,38	305,26	6,09
PLA	PLA 4032 D	72,06	73,38	305,26	6,09
PLA	PLA 4060 D	72,06	73,38	305,26	6,09
PLA	PLA 7000 D	72,06	73,38	305,26	6,09
Celluloseregenerat	NatureFlex30NE	175,13	171,22	292, 79	5,82
Derivat der Cellulose	Biocellat 6V-30-S Natur T1807	246,17	244,6	298,04	5,87
thermoplastische Stärke (TPS)	Bioplast GF 106/02	281,25	342,44	366,41	7,19
Celluloseblend	Biograde C 7500 CL	242,19	258,09 Celluloseanteil: **91,05**	312,23 Celluloseanteil: **168,44**	6,21 Celluloseanteil: **3,37**
Stärkeblend	Bioplast GS2189	217,16	212,48 Stärkeanteil: **113,9**	295,58 Stärkeanteil: **210,72**	5,89 Stärkeanteil: **4,21**
Stärkeblend	Hybrid 101 (CP-BioPP-265-001)	Stärke (56,48 wt-%): 162,11 PP (43,52 wt-%): 42,09	114,83 Stärkeanteil: **82,89**	419,01 Stärkeanteil: **153,37**	8,44 Stärkeanteil: **3,08**
Stärkeblend	Mater-Bi NF01U	297,24	336,43 Stärkeanteil: **51,1**	341,08 Stärkeanteil: **95,82**	6,77 Stärkeanteil: **1,92**
PLA-Blend	Ecovio C2224	224,18	254,45 PLA-Anteil: **37,17**	341,9 PLA-Anteil: **154,86**	6,78 PLA-Anteil: **3,08**
PLA-Blend	Bio-Flex F 1130	306,28	380,77 PLA-Anteil:**11,9**	421,13 PLA-Anteil: **49,59**	7,27 PLA-Anteil: **0,99**
Polyesterblend	Compostable 6001	116,1	130,74 abbaubarer Anteil: **103,18**	294,3 abbaubarer Anteil: **270,57**	5,84 abbaubarer Anteil: **5,4**

Tabelle A-3: Übersicht der berechneten Biogaserträge der untersuchten Biopolymere

Dabei wurden für die Berechnung des Biogasertrages die Ergebnisse sowohl aus Elementaranalyse als auch der Radiokarbonmethode verwendet. So wurde bspw. bei Blends der biobasierte Werkstoffanteil berücksichtigt, da dieser in vielen Fällen mit dem bioabbaubaren Anteil im Blendwerkstoff gleichzusetzen ist. So kann für eine spätere Bewertung nicht nur ein Vergleich der tatsächlich gebildeten Biogasmenge mit dem vollständigen Werkstoff, sondern auch mit dem biobasierten und potentiell bioabbaubaren Werkstoffanteil erfolgen.

A.5 Vergleich der verwendeten DSC-Geräte

Wie in Kapitel 2.3.5.2 angedeutet soll hier eine vergrößerte Darstellung der vier Diagramme zur Untersuchung der Vergleichbarkeit der beiden in dieser Arbeit verwendeten DSC-Geräte erfolgen.

Netzsch DSC 204F1

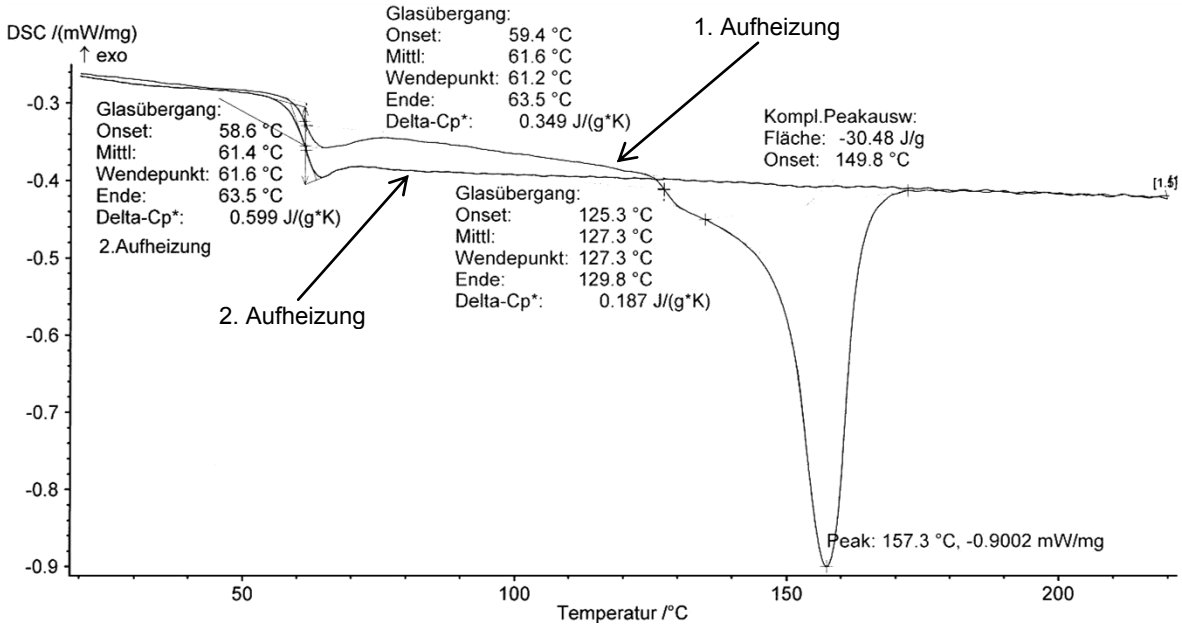


Abbildung A–31: Kalorisches Verhalten von unextrudiertem PLA; Netzsch

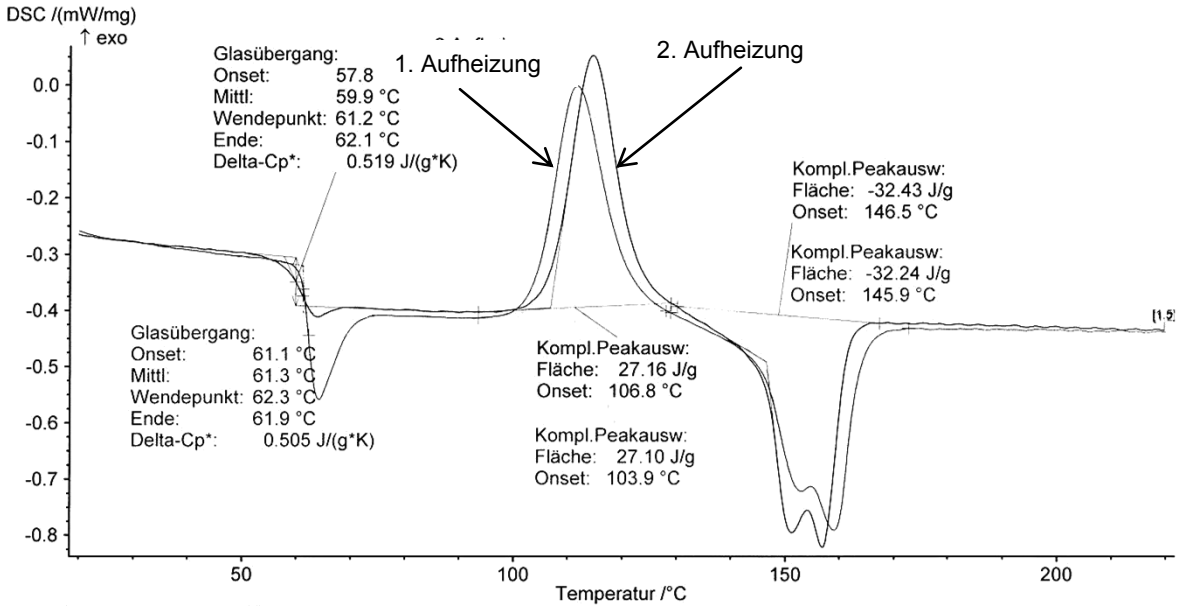


Abbildung A–32: Kalorisches Verhalten von 3fach extrudiertem PLA; Netzsch

Mettler Toledo DSC823e

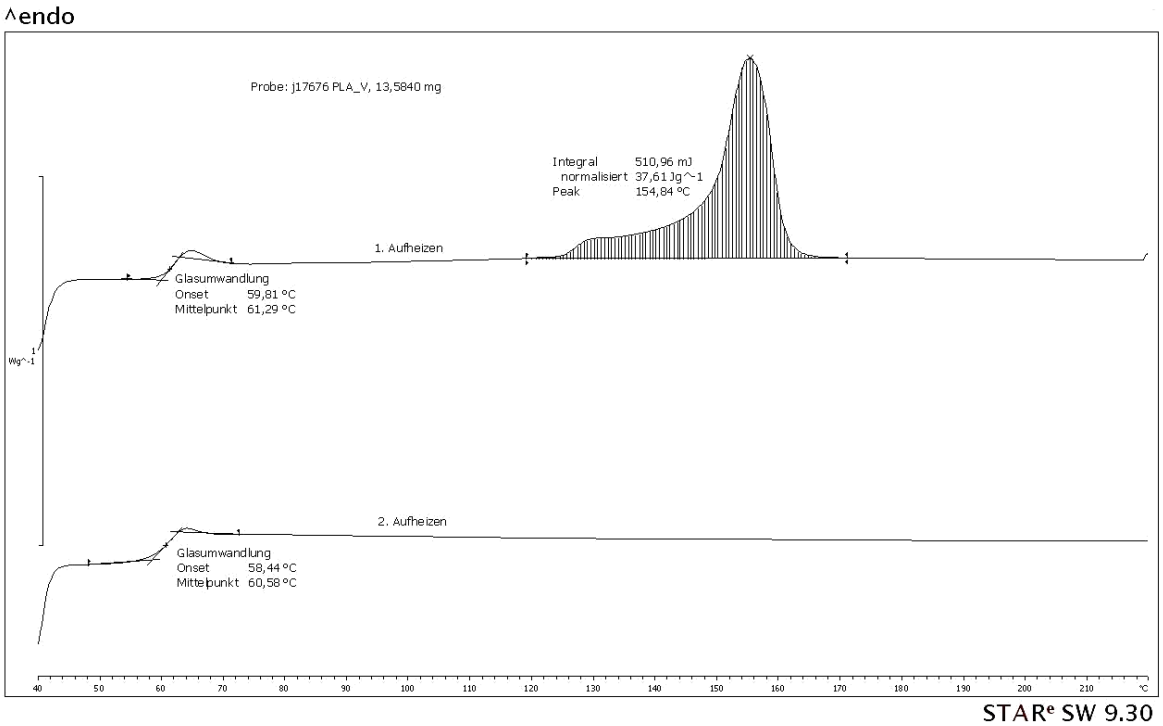


Abbildung A–33: Kalorisches Verhalten von unextrudiertem PLA; Mettler Toledo

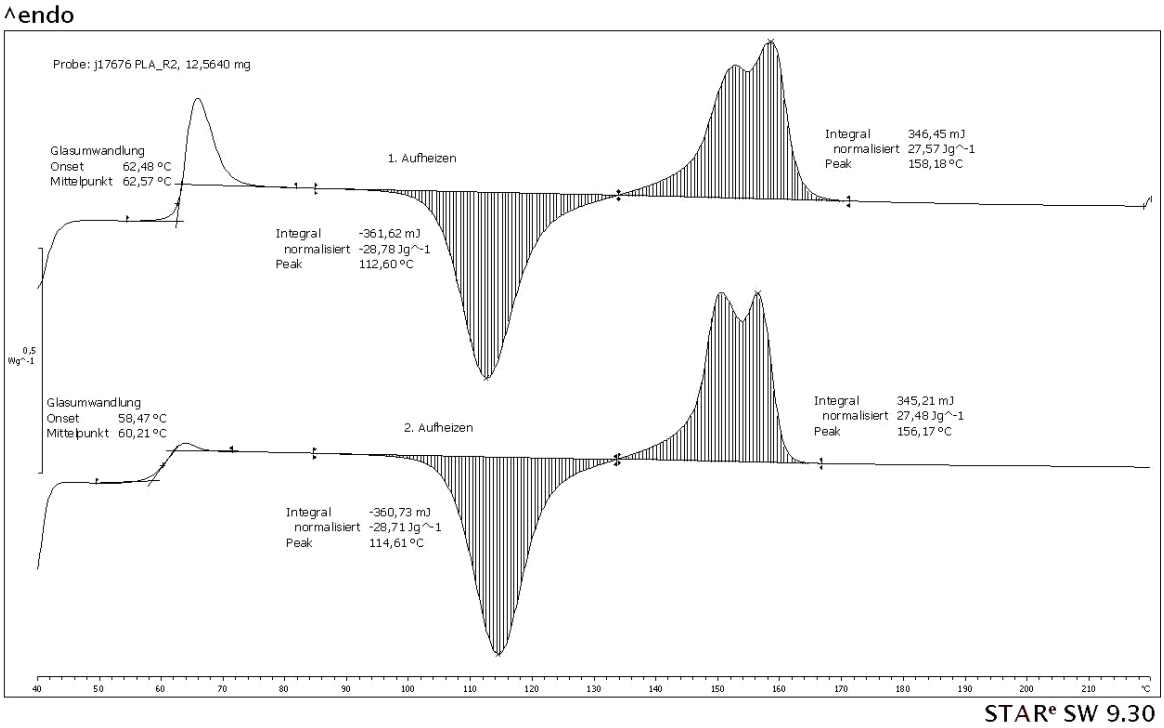


Abbildung A–34: Kalorisches Verhalten von 3fach extrudiertem PLA; Mettler Toledo

A.6 Zusammensetzung des synthetischen Standardsubstrates

Einsatzstoff	Menge [g]
Cellulose	281,95
Glukose	90,1
Stärke	486,38
Harnstoff	33,29
Phosphat-Puffer (K_2HPO_4)	17,45
Cellulose	281,95

Tabelle A-4: Zusammensetzung des „synthetischen Standardsubstrates“

A.7 Datenblatt des eingesetzten Enzyms

Spezifische Biokatalysatoren

BC.ZYM

Die Wirkung

Die BC.ZYM-Produkte sind spezifische Biokatalysatoren, die biochemische Reaktionen beschleunigen oder erst möglich machen.
Im ersten Schritt der Biogasbildung – der Hydrolyse – werden von den Enzymen die Substratinhaltsstoffe (Cellulose, Hemicellulose, Pectine, Stärke, Proteine, Lipide) in zellmembrandurchgängige Substanzen (Zucker, Aminosäuren, Fettsäuren) gespalten. Erst danach können die am Biogasprozess beteiligten Bakterien die weiteren Stufen der Biogasbildung durchführen.
BC.ZYM liefert die speziell für diese Prozesse optimierten Enzyme. Diese innovative Neuentwicklung an Enzym-Mischungen löst eine Vielzahl spezifischer Schwierigkeiten in Biogasanlagen.

Wirkungsweise von BC.ZYM

Pflanzenzelle

Zellwand der Pflanzenzelle

BC.ZYM

Das Enzym-Produktprogramm

Die Enzym-Produktlinie BC.ZYM beschleunigt die Umsetzungsprozesse ihres Fermenters bei bereits optimal eingestelltem Spurenelement-Status. Der Abbau faserreicher Substrate und die Senkung der Viskosität durch die hydrolytische Umsetzung komplexer Makromoleküle führt zu verbesserten struktur-viskosen Eigenschaften des Fermenterinhalts.

Die für Ihre Anlage optimale Produktvariante wird in unserem Biogaslabor aus den biologischen und technischen Parametern ermittelt.

BC.ZYM M ➤ für Maissilage und Getreide-GPS

BC.ZYM G ➤ für Gras- und Kleegrassilagen

BC.ZYM M+ ➤ zur gezielten Verbesserung der struktur-viskosen Eigenschaften

Dosierverfahren und Einsatzmenge

Die bedarfsspezifische Dosiermenge und die fermentierbaren Säcke erlauben eine einfache Applikation. Die Wahl des Dosierverfahrens und der -menge erfolgt nach vorgelagerten Labortests und Berechnung durch den Schaumann-BioEnergy-Spezialberater.

Kontinuierliche Dosierung
Startphase | Auffüllphase | Stabilphase
Dosiermenge
1 2 3 4 5 6 7 8 9 ...
Einsatzwoche

Impulsdosierung
1. Impuls | Phase ohne Dosierung | weitere Impulse
Dosiermenge
1 2 3 4 5 6 7 8 9 ...
Einsatzwoche

Abbildung A–35: Datenblatt des eingesetzten Enzyms - Quelle: **(152)**

B Anhang – Ergebnisse

B.1 Vergrößerte Darstellung der Recyclinguntersuchungsergebnisse

Pre-Consumer Recycling

Fließkurven

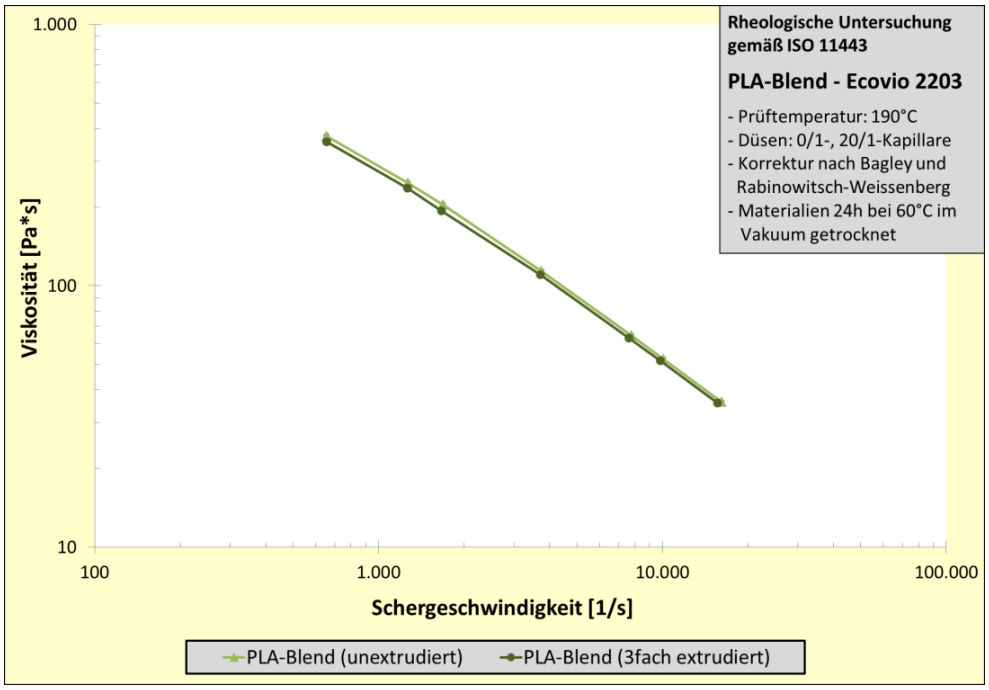


Abbildung A–36: Fließkurvenvergleich von un- und 3fach extrudiertem PLA-Blend (Ecovio 2203)

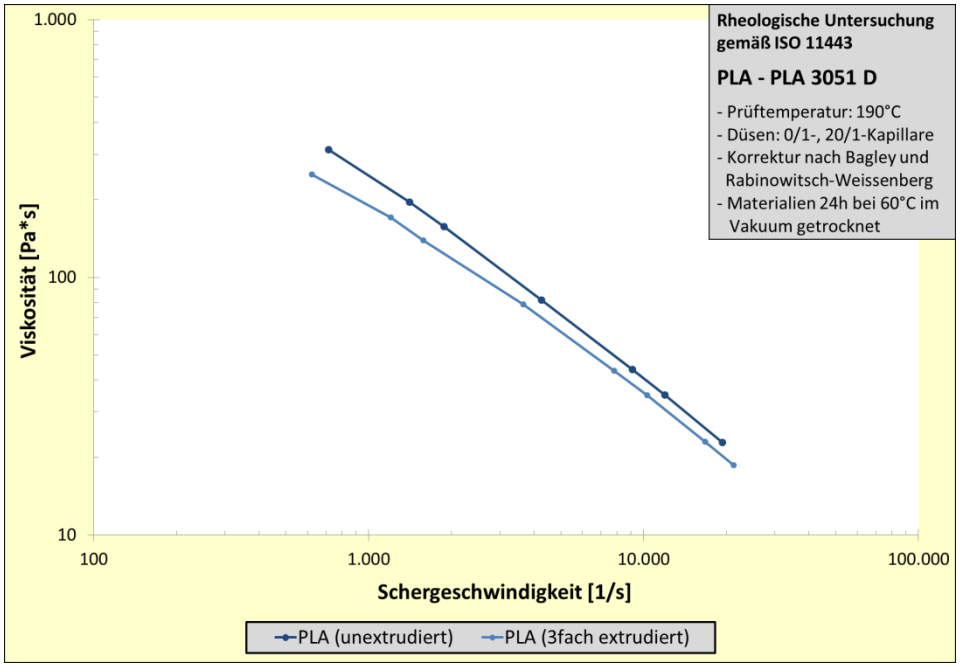


Abbildung A–37: Fließkurvenvergleich von un- und 3fach extrudiertem PLA (PLA 3051 D)

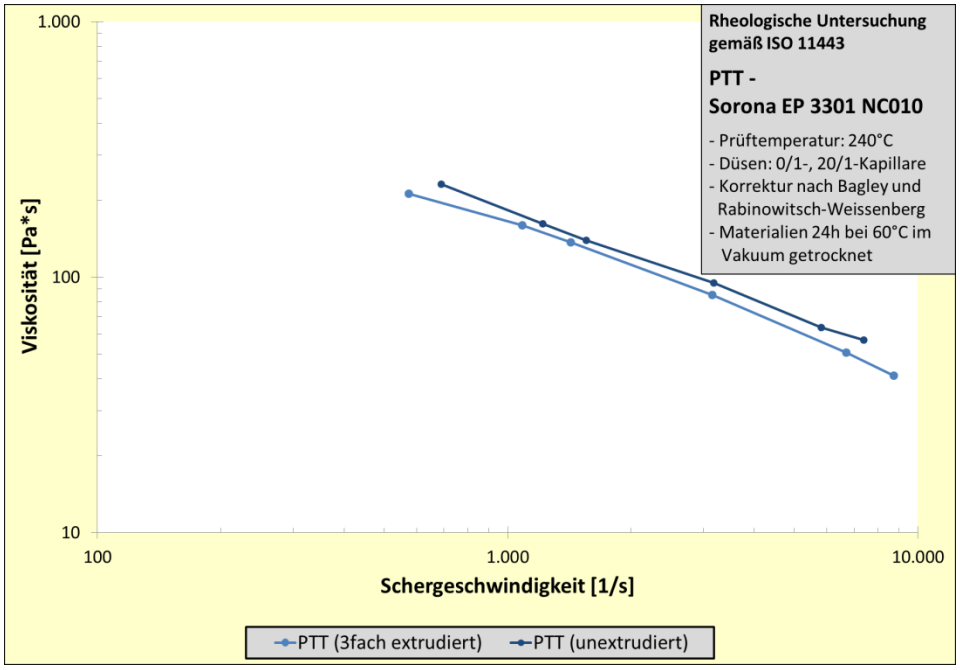


Abbildung A–38: Fließkurvenvergleich von un- und 3fach extrudiertem PTT (Sorona EP 3301 NC010)

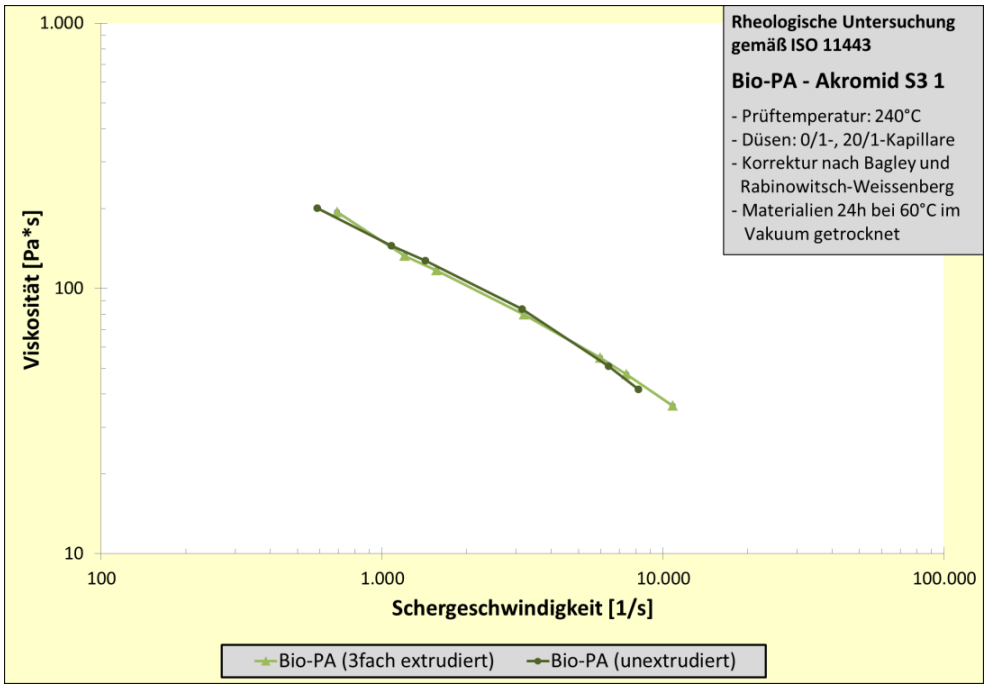


Abbildung A–39: Fließkurvenvergleich von un- und 3fach extrudiertem Bio-PA (Akromid S3 1)

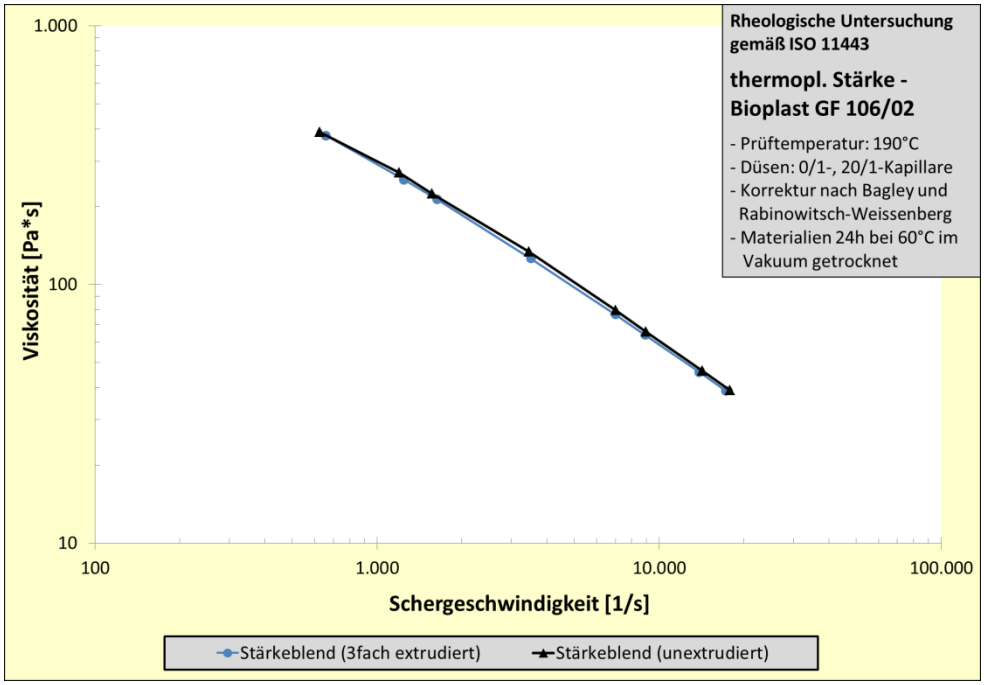


Abbildung A–40: Fließkurvenvergleich von un- und 3fach extrudiertem TPS (Bioplast GF 106/02)

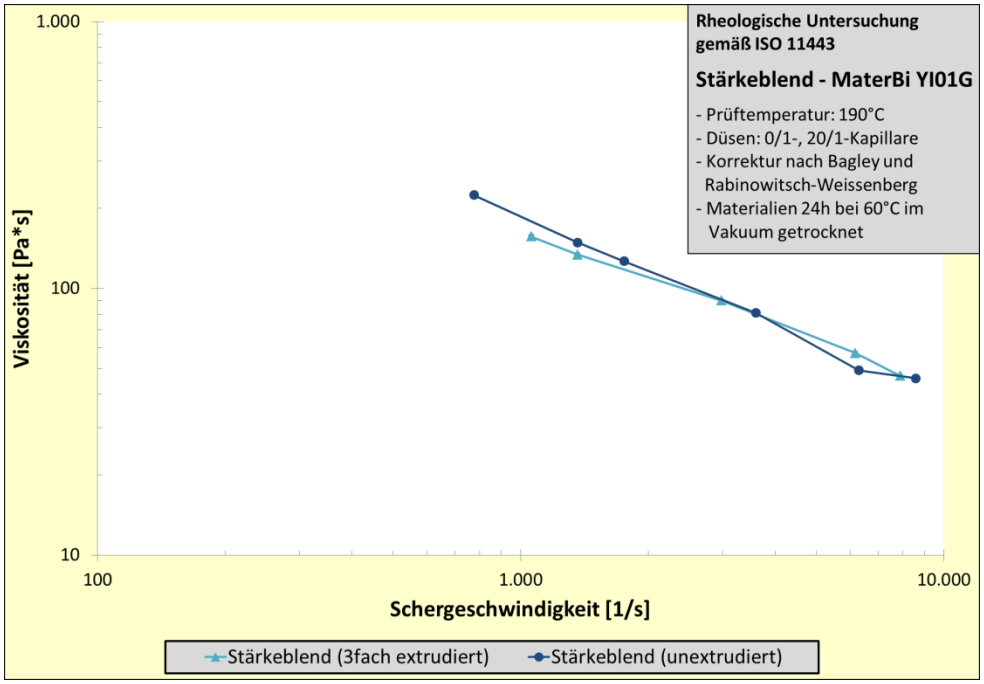


Abbildung A–41: Fließkurvenvergleich von un- und 3fach extrudiertem Stärkeblend (Mater Bi YI01G)

MFR-Werte

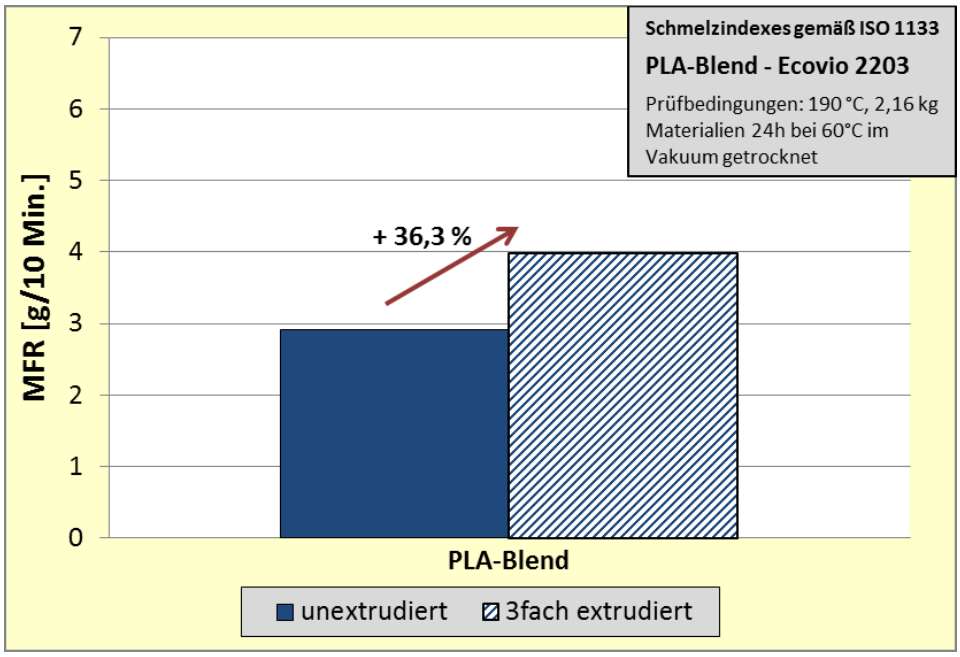


Abbildung A–42: Vergleich des MFR-Wertes von un- und 3fach extrudiertem PLA-Blend

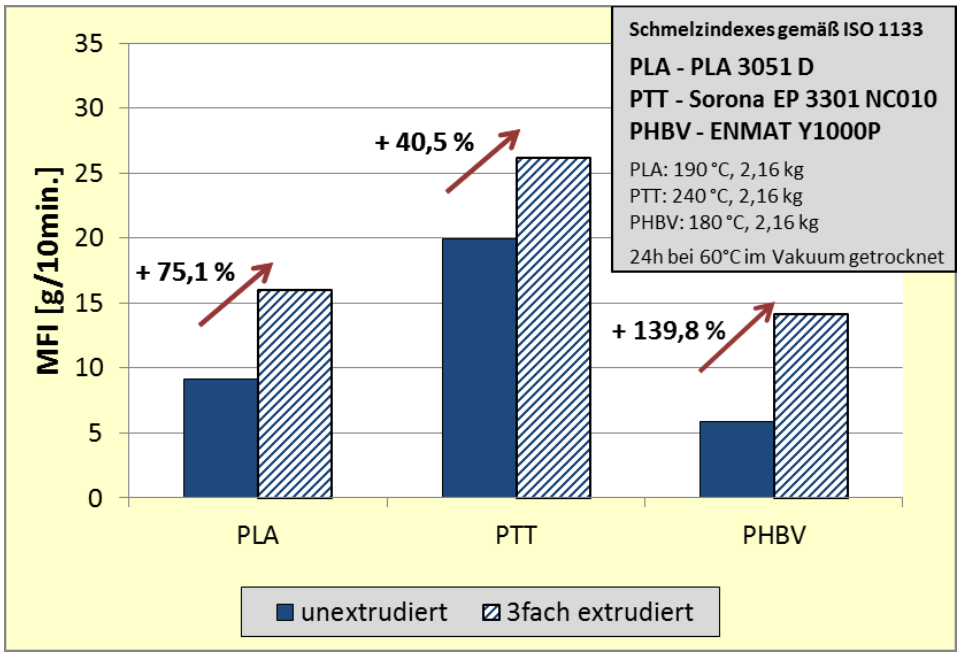


Abbildung A–43: Vergleich der MFR-Werte von un- und 3fach extrudiertem PLA, PTT und PHBV

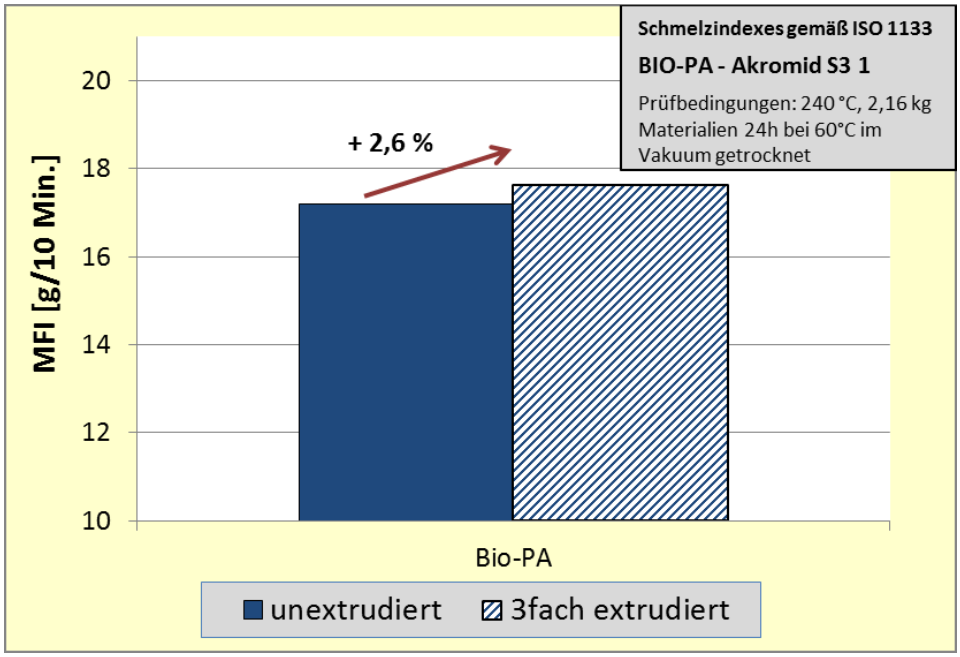


Abbildung A–44: Vergleich des MFR-Wertes von un- und 3fach extrudiertem Bio-PA (Akromid S3 1)

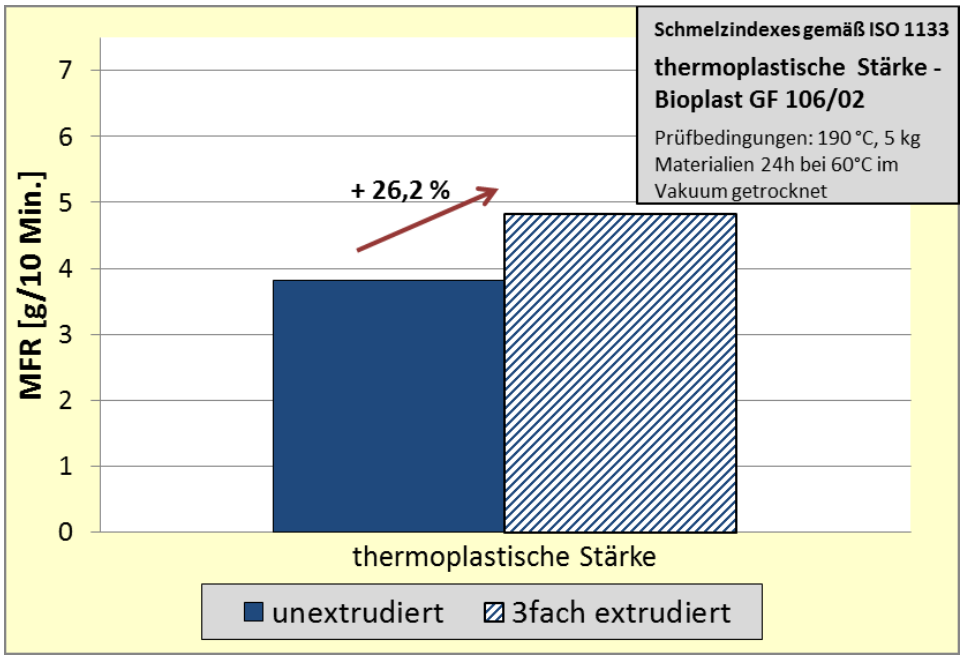


Abbildung A–45: Vergleich des MFR-Wertes von un- und 3fach extrudiertem TPS (Bioplast GF 106/02)

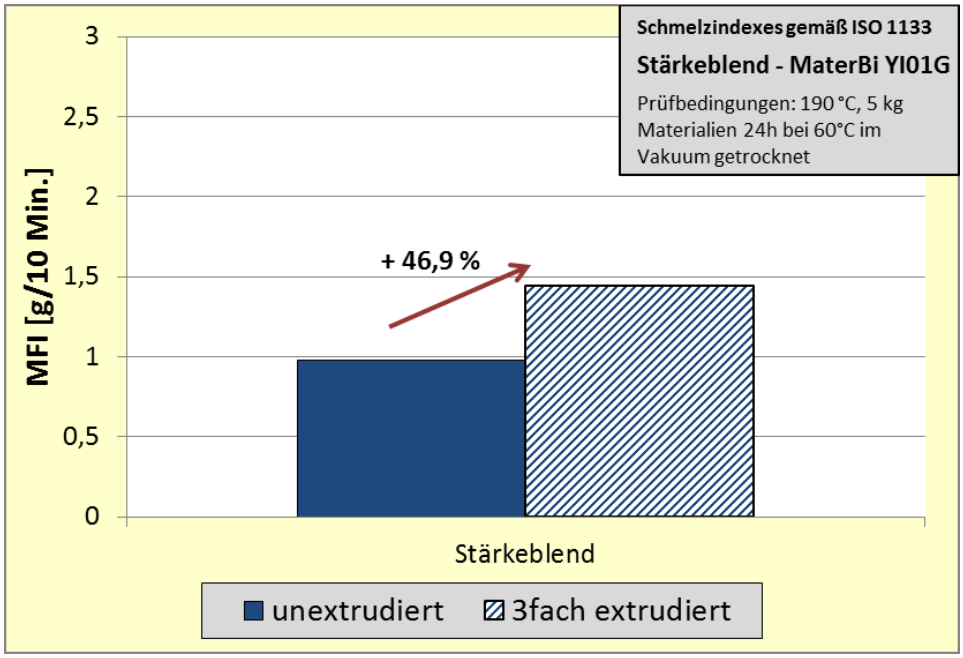


Abbildung A–46: Vergleich des MFR-Wertes von unextrudierten und 3fach extrudiertem Stärkeblend (Mater Bi YI01G)

Ergebnisse der genauer ausgewerteten Biopolymere

PTT (Sorona EP 3301 NC010):

Tabellarische Ergebnisse (3fach extrudiert):

	PTT (unextrudiert)	**PTT (3fach extrudiert)**
MFI		
MFI	19,08	26,81
	100 %	140,5 %
GPC		
Molekulargewichtsmittel M_w [Da]	78.860	70.045
	100 %	88,82 %
Zugprüfung		
E-Modul [MPa]	2630	2590
	100 %	98,5 %
Zugfestigkeit [MPa]	58,3	58,7
	100 %	100,7 %
Zugdehnung [%]	3,73	3,8
	100 %	101,9 %
Streckdehnung [%]	4,15	3,85
	100 %	92,8 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	12	13,3
	100 %	110,8 %
Streckspannung [MPa]	60,1	58,7
	100 %	97,7 %
Bruchspannung [MPa]	51,1	50
	100 %	97,8 %
Kerbschlagzähigkeit Charpy		
Schlagzähigkeit $\left[\frac{KJ}{m^2}\right]$	1,83	1,79
	100 %	97,81 %
Warmformbeständigkeit		
HDT-A [°C]	64,9	62,2
	100 %	95,84 %

Tabelle A-5: Eigenschaftsvergleich von PTT (Sorona EP 3301 NC010) un- und 3fach extrudiert

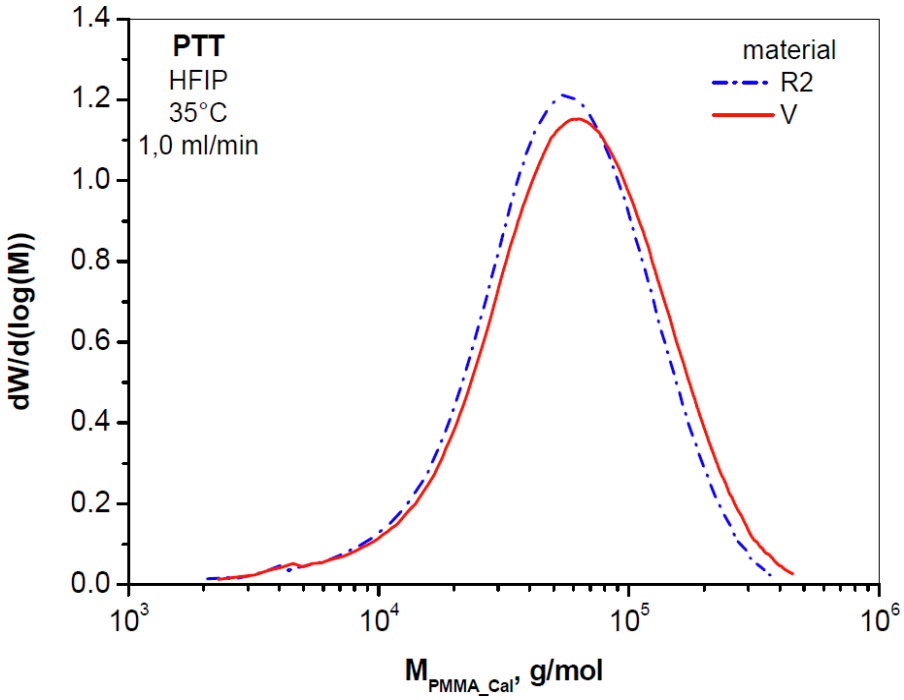


Abbildung A–47: Vergleich der Molmassenverteilung von un- (V) und 3fach (R2) extrudiertem PTT

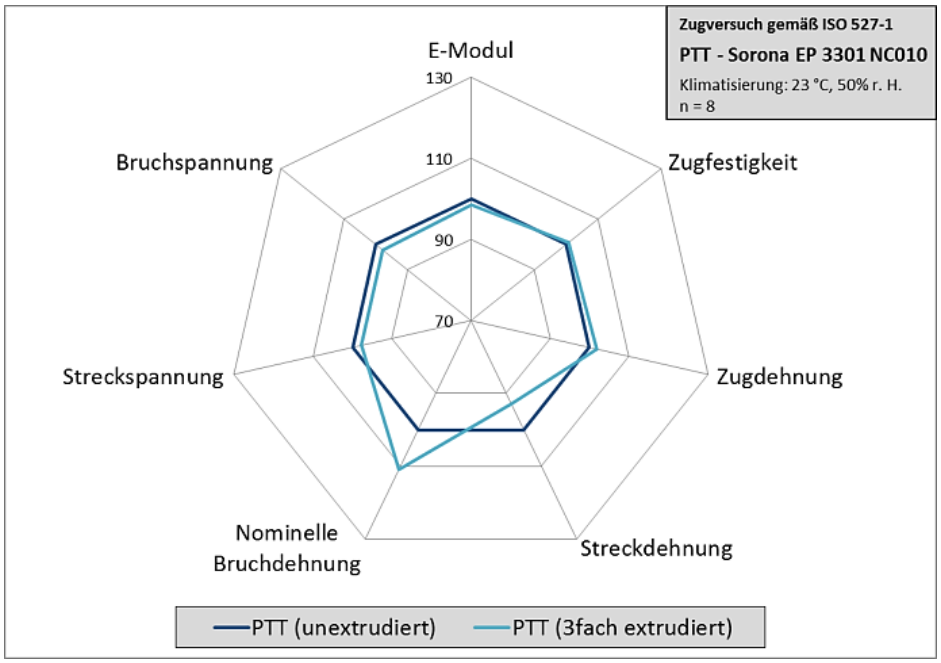


Abbildung A–48: Prozentualer Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von un- und 3fach extrudiertem PTT

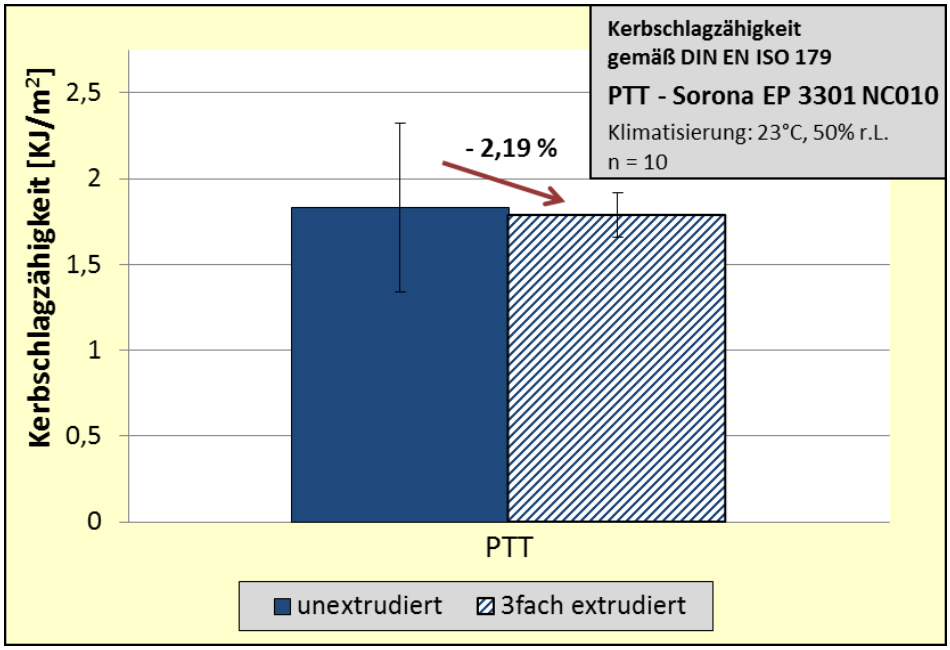


Abbildung A–49: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit von un- und 3fach extrudiertem PTT

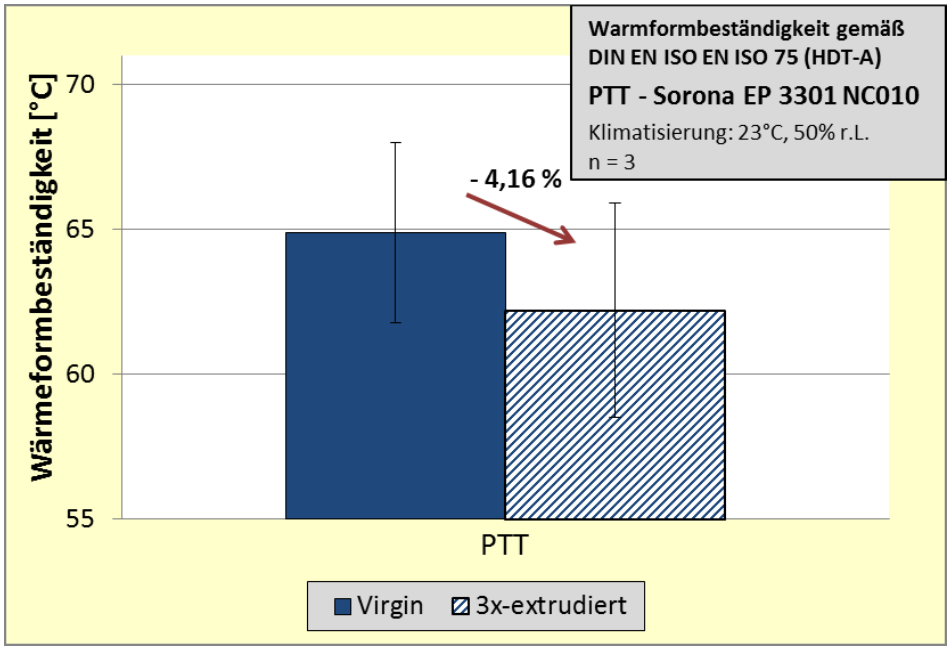


Abbildung A–50: Vergleich der Warmformbeständigkeit von un- und 3fach extrudiertem PTT

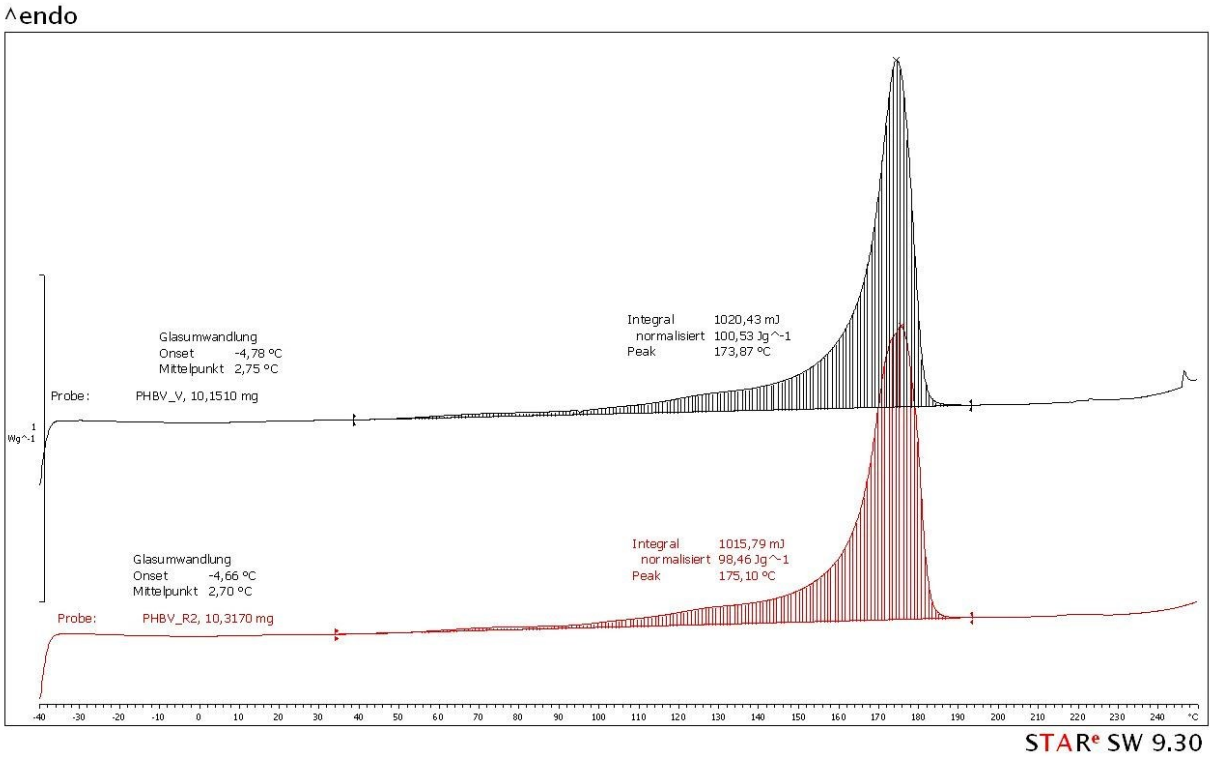


Abbildung A–51: DSC-Kurve von un- (schwarze Kurve) und 3fach extrudiertem (rote Kurve) PTT

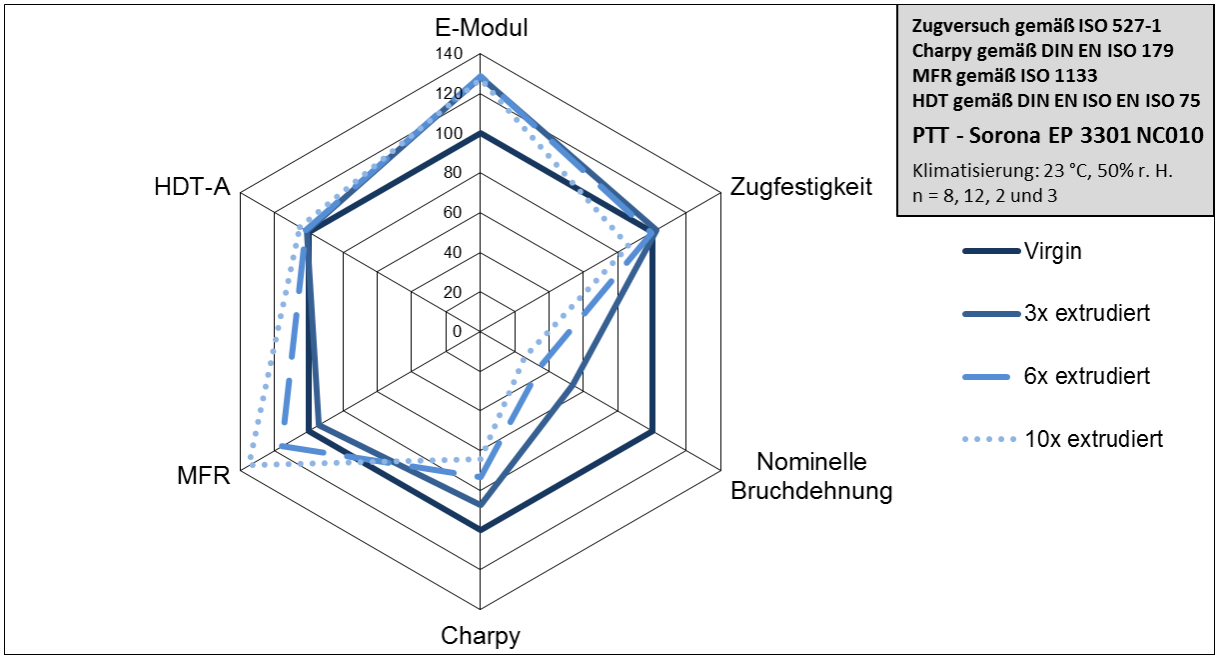


Abbildung A–52: Prozentualer Vergleich verschiedener Eigenschaften von un- und mehrfach extrudiertem PTT

Tabellarische Ergebnisse (10fach extrudiert):

	PTT (unextru-diert)	**PTT (3fach)**	**PTT (6fach)**	**PTT (10fach)**
MFI				
MFI	19,08	17,92	22,10	25,70
	100 %	93,9 %	115,8 %	134,7 %
GPC				
Molekulargewichtsmittel M_w [Da]	keine Messungen			
	-	-	-	-
Zugprüfung				
E-Modul [MPa]	2630	2900	2910	2870
	100 %	110,3 %	110,7 %	109,1 %
Zugfestigkeit [MPa]	65,5	67,1	65,3	56,4
	100 %	102,4 %	99,7 %	86,1 %
Zugdehnung [%]	4,54	6,26	3,88	3,03
	100 %	137,9 %	85,5 %	66,7 %
Streckdehnung [%]	4,54	-	4,61	-
	100 %	-	101,5 %	-
Nominelle Bruchdehnung [%]	11,8	6,31	4,12	3,08
	100 %	53,5 %	34,9 %	26,1 %
Streckspannung [MPa]	65,5	-	67,9	-
	100 %	-	103,7 %	-
Bruchspannung [MPa]	48,5	67,1	64,9	56,4
	100 %	138,4 %	133,8 %	116,3 %
Kerbschlagzähigkeit Charpy				
Schlagzähigkeit $\left[\frac{KJ}{m^2}\right]$	1,63	1,58	1,34	1,18
	100 %	96,9 %	82,2 %	72,4 %
Warmformbeständigkeit				
HDT-A [°C]	64,0	64,8	65,2	67,3
	100 %	101,3 %	101,9 %	105,2 %

Tabelle A-6: Eigenschaftsvergleich von PTT (Sorona EP 3301 NC010) un- und mehrfach extrudiert

PLA (Nature Works 3051 D):

Tabellarische Ergebnisse (3fach extrudiert):

	PLA (unextrudiert)	**PLA (3fach extrudiert)**
MFI		
MFI	9,12	15,96
	100 %	175,1 %
GPC		
Molekulargewichtsmittel M_w [Da]	177.245	159.118
	100 %	89,77 %
Zugprüfung		
E-Modul [MPa]	3520	3490
	100 %	97,2 %
Zugfestigkeit [MPa]	70,1	67,7
	100 %	96,6 %
Zugdehnung [%]	2,47	2,34
	100 %	97,7 %
Streckdehnung [%]	2,47	2,34
	100 %	97,7 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	4,05	4,8
	100 %	118,5 %
Streckspannung [MPa]	70	67,7
	100 %	96,7 %
Bruchspannung [MPa]	65,7	57,9
	100 %	88,1 %
Kerbschlagzähigkeit Charpy		
Schlagzähigkeit $\left[\frac{KJ}{m^2}\right]$	1,7	1,86
	100 %	109,41 %
Warmformbeständigkeit		
HDT-A [°C]	51,8	52,6
	100 %	101,54 %

Tabelle A-7: Eigenschaftsvergleich von PLA (Nature Works 3051 D) un- und 3fach extrudiert

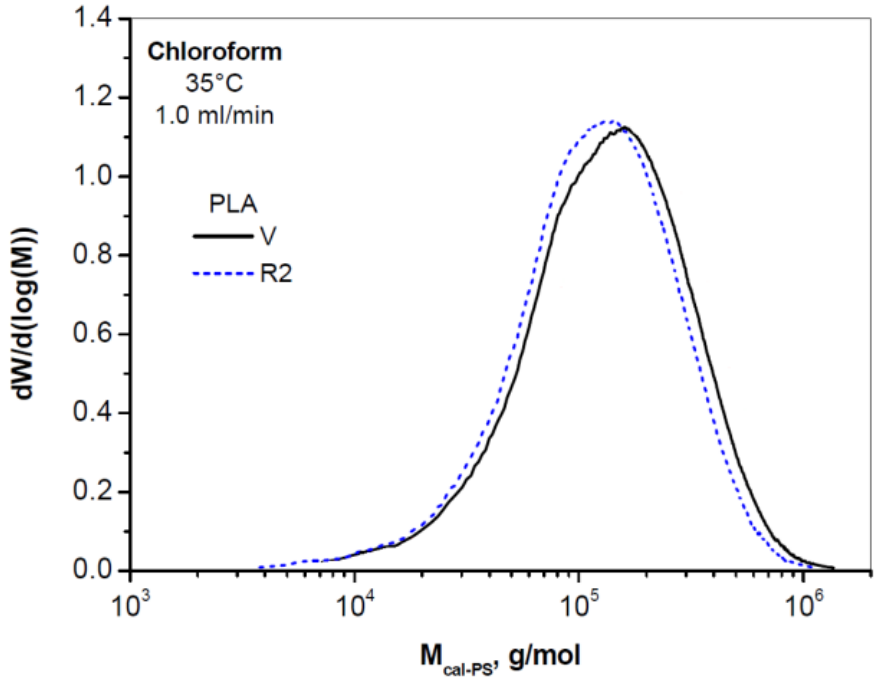


Abbildung A–53: Vergleich der Molmassenverteilung von un- (V) und 3fach (R2) extrudiertem PLA

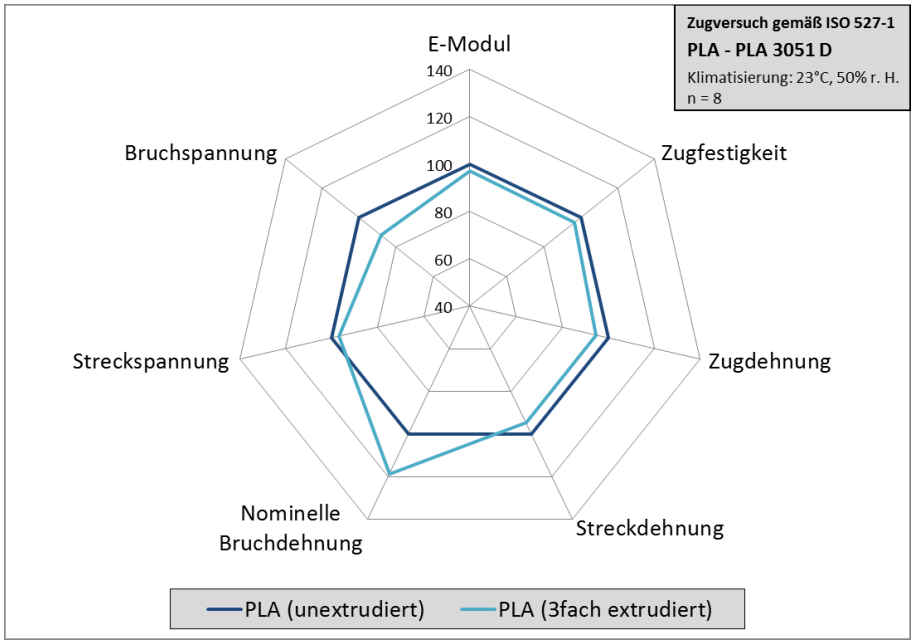


Abbildung A–54: Prozentualer Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von un- und 3fach extrudiertem PLA

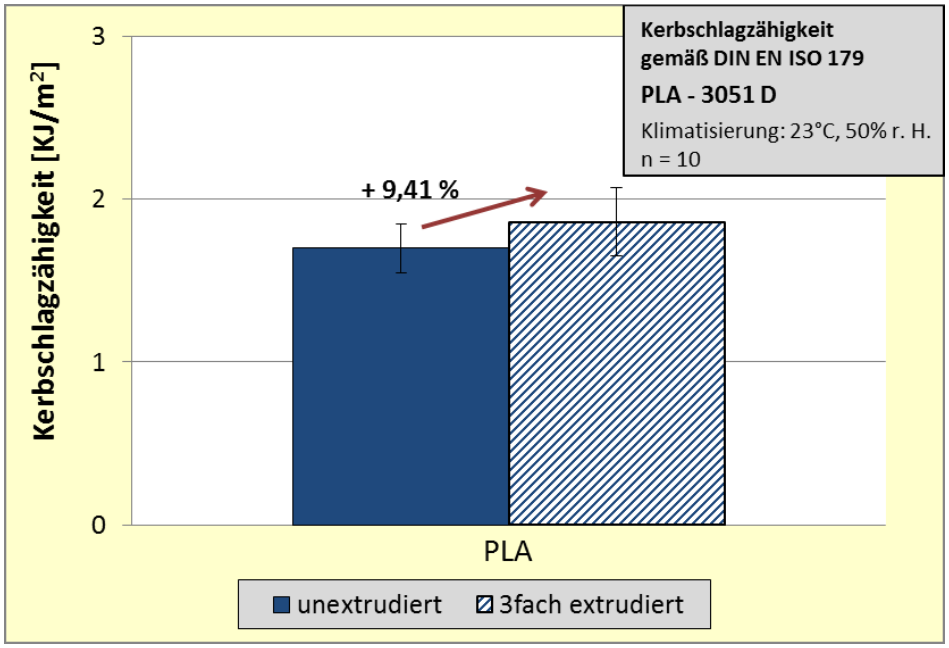


Abbildung A–55: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit von un- und 3fach extrudiertem PLA

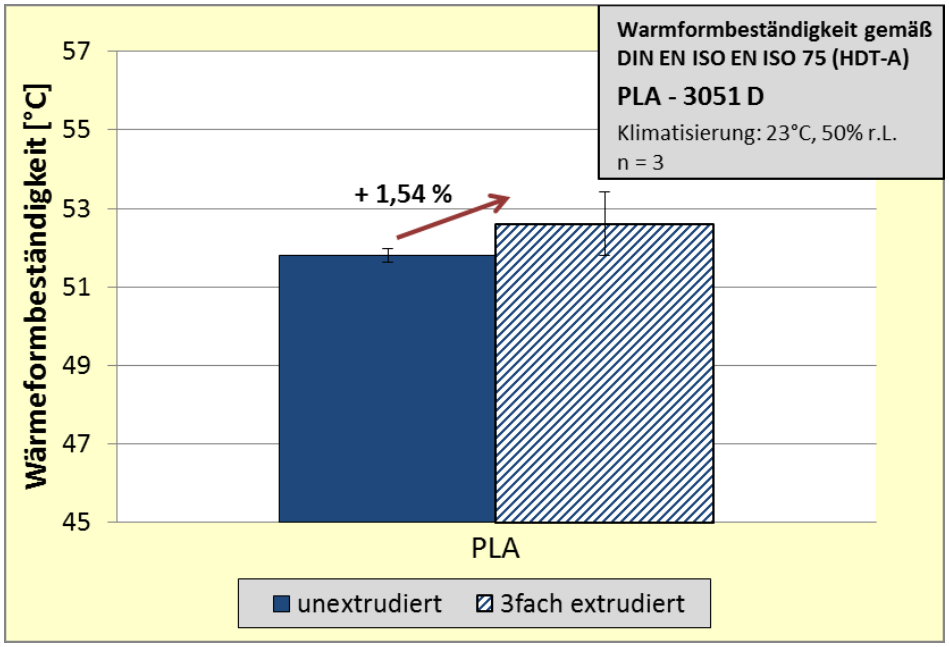


Abbildung A–56: Vergleich der Warmformbeständigkeit von un- und 3fach extrudiertem PLA

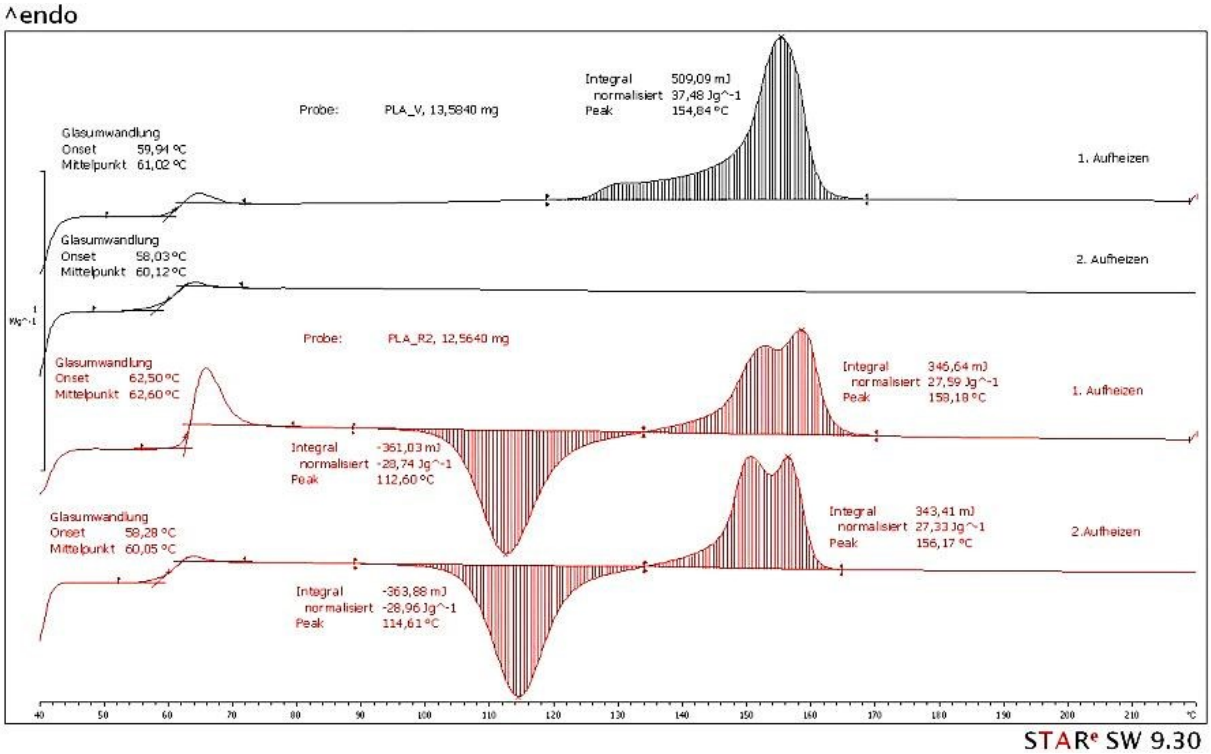


Abbildung A–57: DSC-Kurve von un- (schwarze Kurve) und 3fach extrudiertem (rote Kurve) PLA

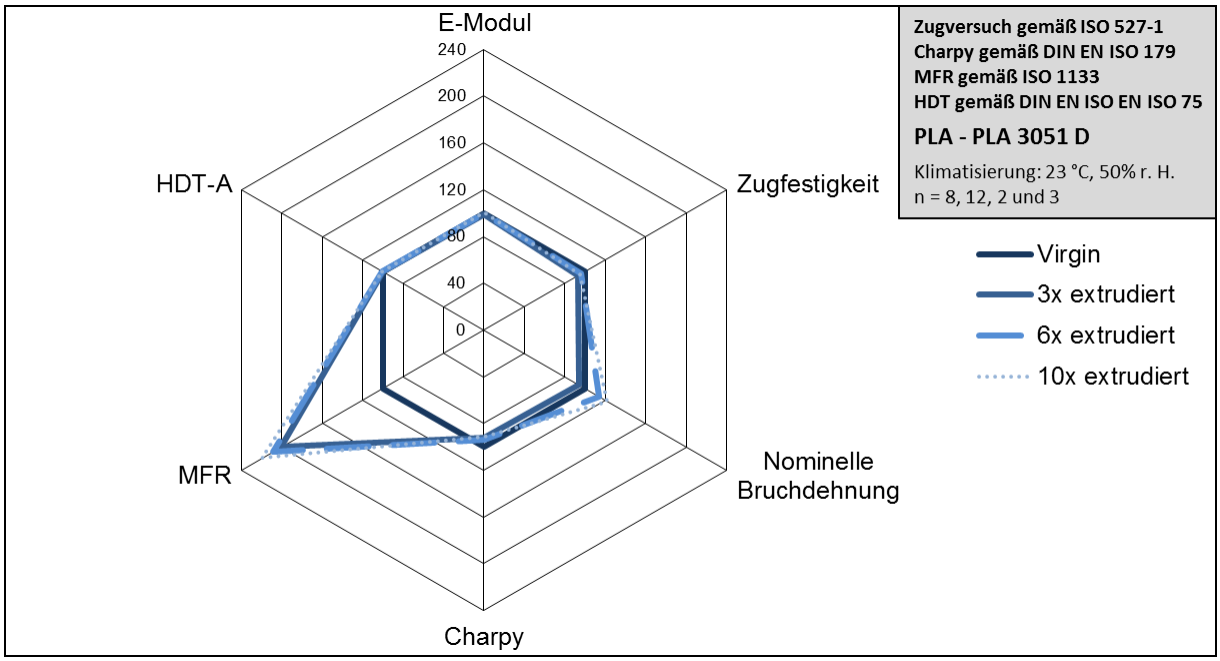


Abbildung A–58: Prozentualer Vergleich verschiedener Eigenschaften von un- und mehrfach extrudiertem PLA

Tabellarische Ergebnisse (10fach extrudiert):

	PLA (unextrudiert)	PLA (3fach)	PLA (6fach)	PLA (10fach)
MFI				
MFI	9,12	17,77	19,49	18,92
	100 %	194,8 %	213,7 %	201,5 %
GPC				
Molekulargewichtsmittel M_w [Da]	keine Messungen			
	-	-	-	-
Zugprüfung				
E-Modul [MPa]	3520	3470	3500	3540
	100 %	98,6 %	99,4 %	100,6 %
Zugfestigkeit [MPa]	70,1	64,9	67,6	66,9
	100 %	92,6 %	96,4 %	95,4 %
Zugdehnung [%]	2,47	3,04	3,18	3,15
	100 %	123,1 %	128,7 %	127,5 %
Streckdehnung [%]	2,47	3,19	3,18	3,15
	100 %	129,2 %	128,7 %	127,5 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	4,05	3,79	4,6	4,94
	100 %	93,6 %	113,6 %	122 %
Streckspannung [MPa]	70	67,5	67,6	66,9
	100 %	96,4 %	96,6 %	95,6 %
Bruchspannung [MPa]	65,7	59,7	57,1	56,3
	100 %	90,9 %	86,9 %	85,7 %
Kerbschlagzähigkeit Charpy				
Schlagzähigkeit $\left[\frac{KJ}{m^2}\right]$	1,7	1,57	1,59	1,55
	100 %	92,4 %	93,5 %	91,2 %
Warmformbeständigkeit				
HDT-A [°C]	51,8	53,8	54,2	54,2
	100 %	103,9 %	104,6 %	104,6 %

Tabelle A-8: Eigenschaftsvergleich von PLA (Nature Works 3051 D) un- und mehrfach extrudiert

PHBV (ENMAT Y1000P):

Tabellarische Ergebnisse (3fach extrudiert):

	PHBV (unextrudiert)	**PHBV (3fach extrudiert)**
MFI		
MFI	5,9	14,15
	100 %	239,8 %
GPC		
Molekulargewichtsmittel M_w [Da]	271.787	187.424
	100 %	68,96 %
Zugprüfung		
E-Modul [MPa]	3330	3400
	100 %	102,1 %
Zugfestigkeit [MPa]	42,6	41,4
	100 %	97,2 %
Zugdehnung [%]	3,63	2,84
	100 %	78,2 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	3,73	2,94
	100 %	78,8 %
Bruchspannung [MPa]	42,6	41,4
	100 %	97,2 %
Kerbschlagzähigkeit Charpy		
Schlagzähigkeit $\left[\frac{KJ}{m^2}\right]$	1,36	1,39
	100 %	102,21 %
Warmformbeständigkeit		
HDT-A [°C]	78,9	81
	100 %	102,66 %

Tabelle A-9: Eigenschaftsvergleich von PHBV (ENMAT Y1000P) un- und 3fach extrudiert

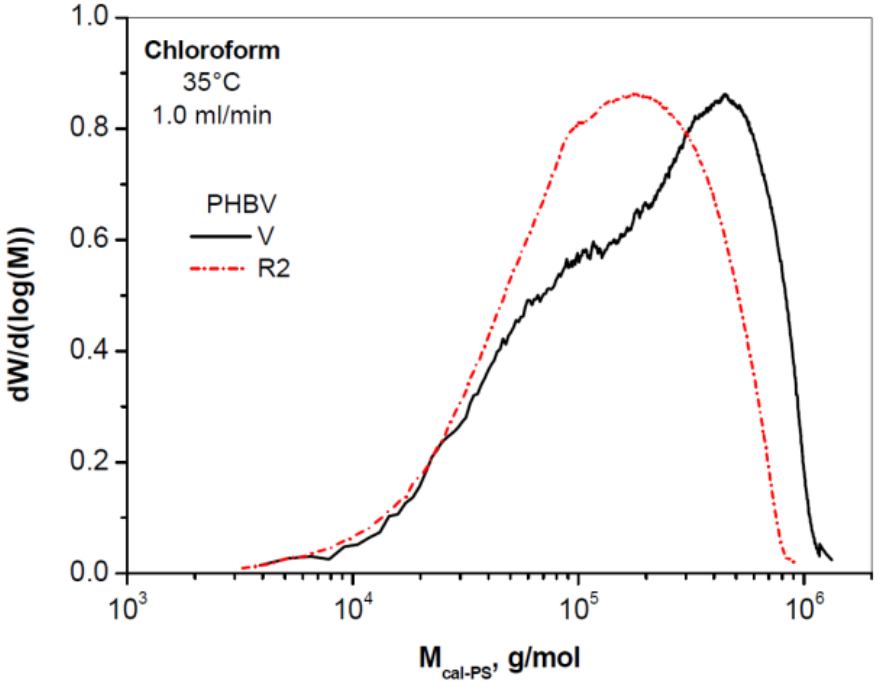


Abbildung A–59: Vergleich der Molmassenverteilung von un- (V) und 3fach (R2) extrudiertem PHBV

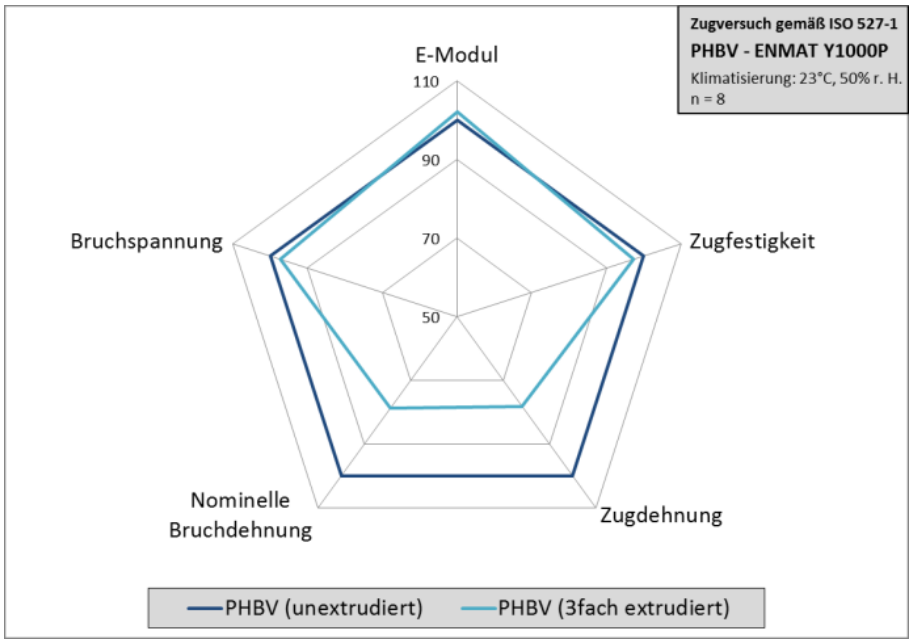


Abbildung A–60: Prozentualer Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von un- und 3fach extrudiertem PHBV

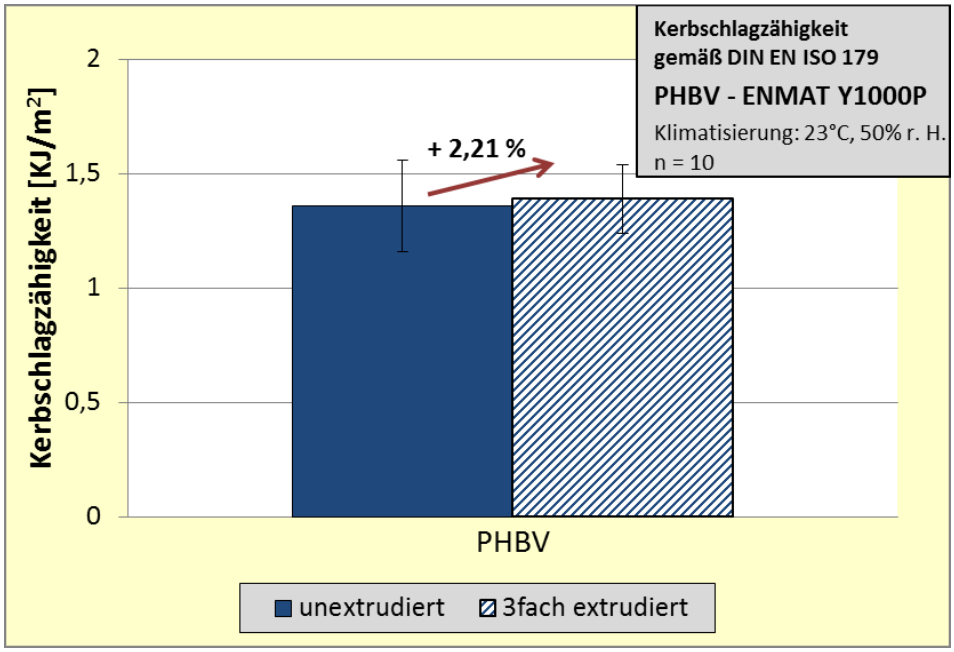


Abbildung A–61: Kerbschlagzähigkeit von un- und 3fach extrudiertem PHBV

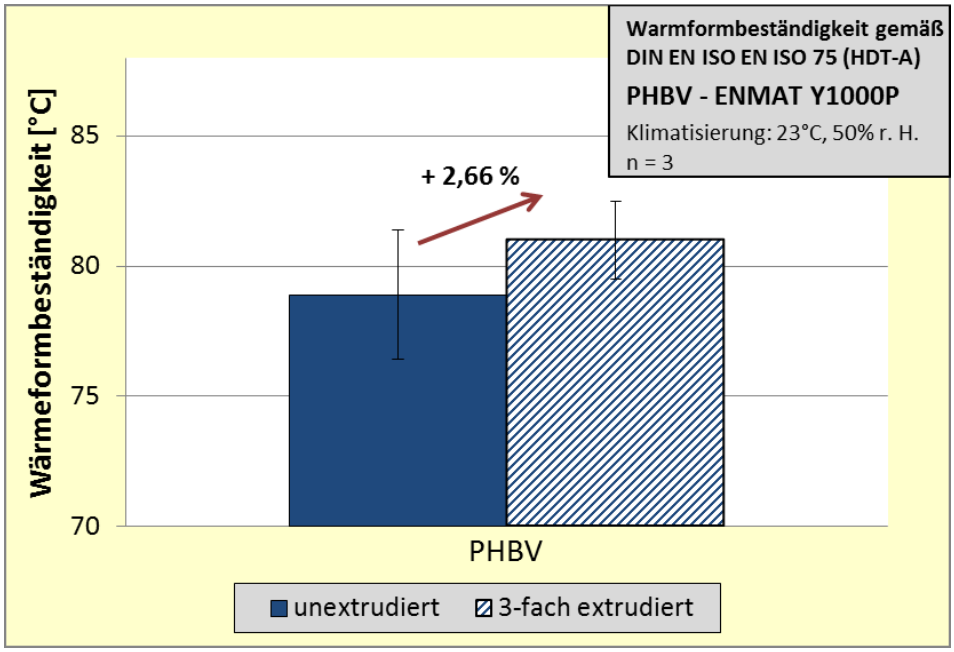


Abbildung A–62: Warmformbeständigkeit von un- und 3fach extrudiertem PHBV

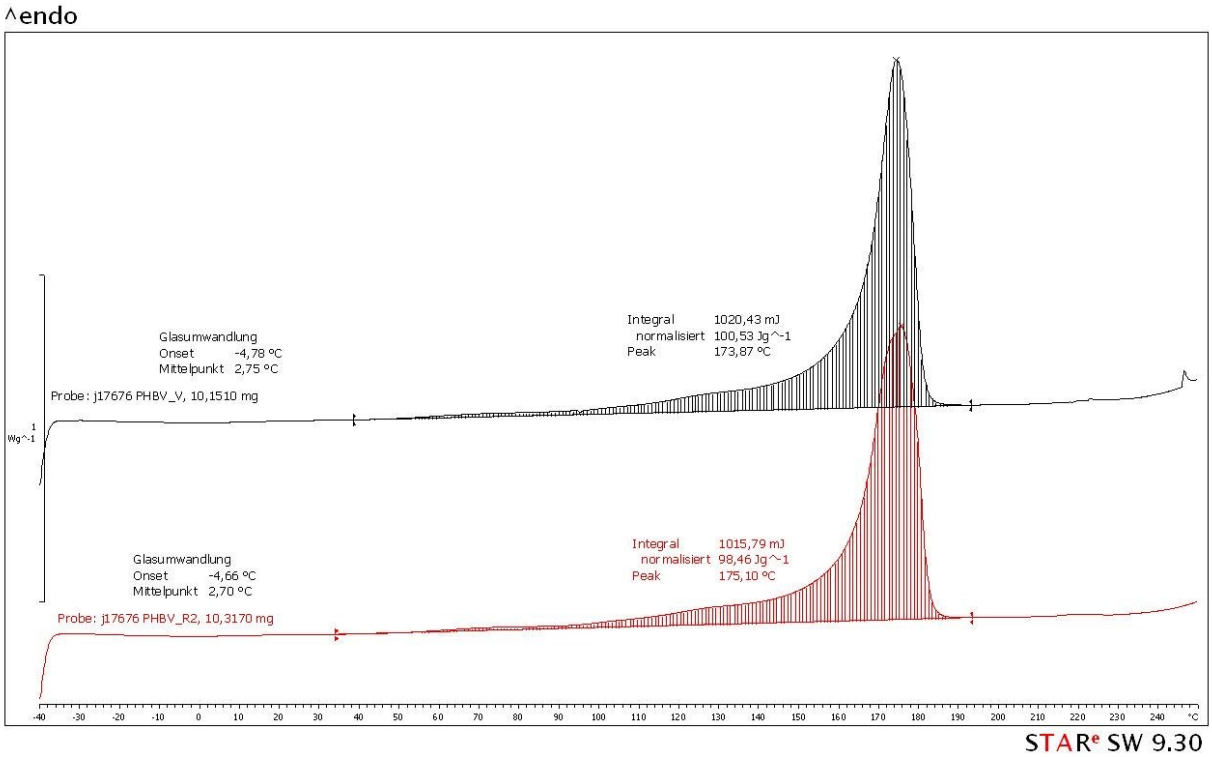


Abbildung A–63: DSC-Kurve von un- (schwarze Kurve) und 3fach extrudiertem (rote Kurve) PHVB

Post-Consumer Recycling – Ergebnisse der mechanischen Prüfung

PET (LighterTM C93)/PLA (Nature Works 3051 D):

-Fließkurven

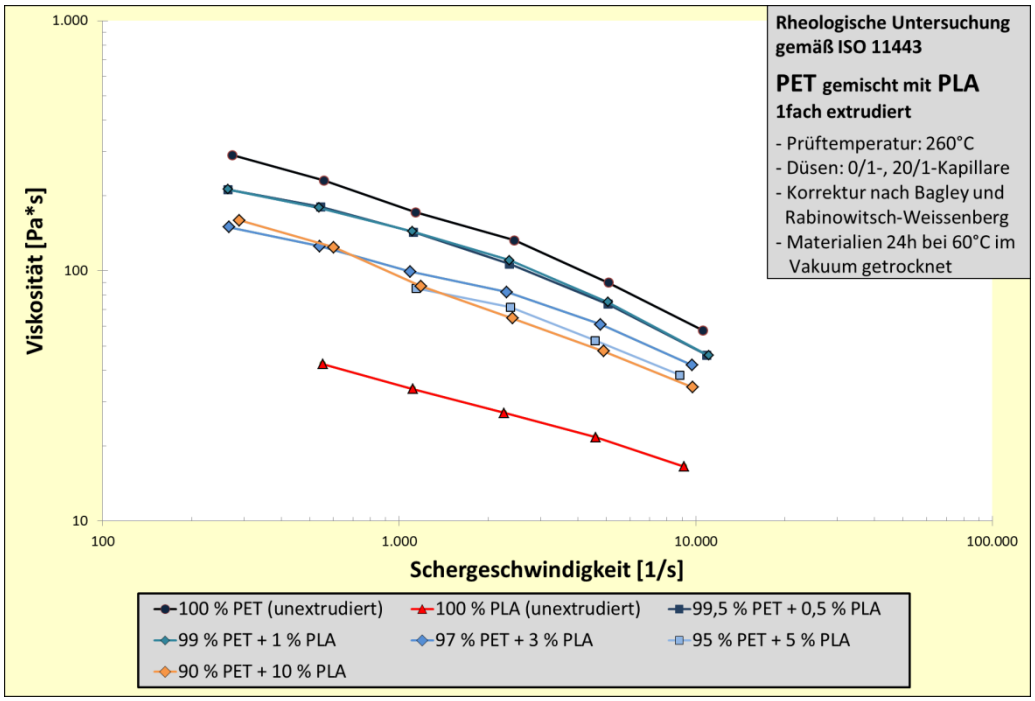


Abbildung A–64: Fließkurvenvergleich von reinem PLA und PET sowie der Blends (1fach extrudiert)

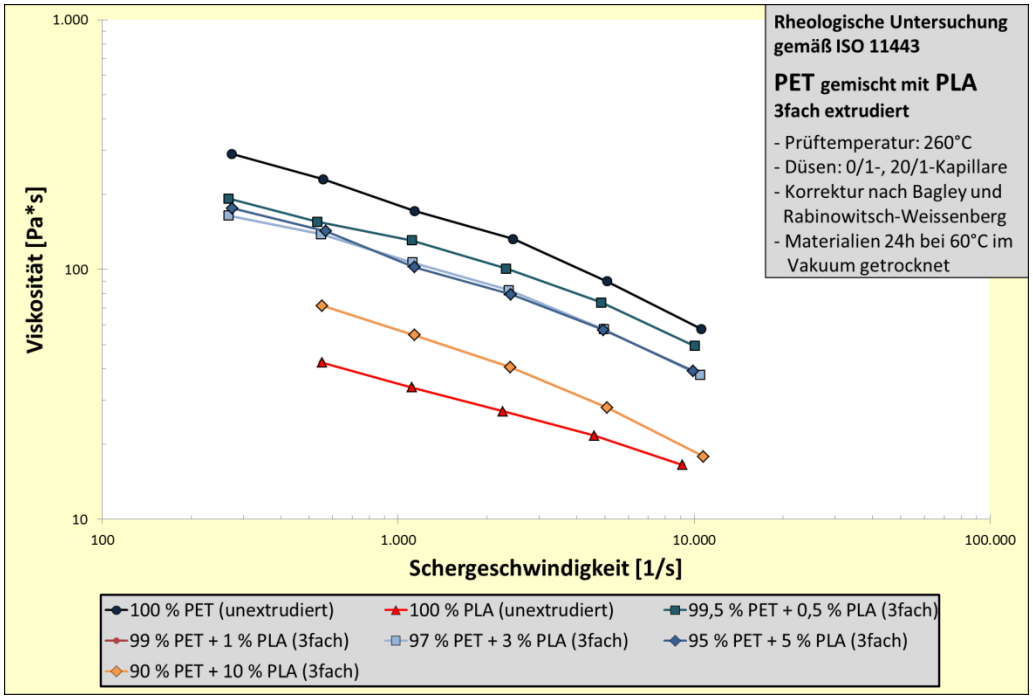


Abbildung A–65: Fließkurvenvergleich von reinem PLA und PET sowie der Blends (3fach extrudiert)

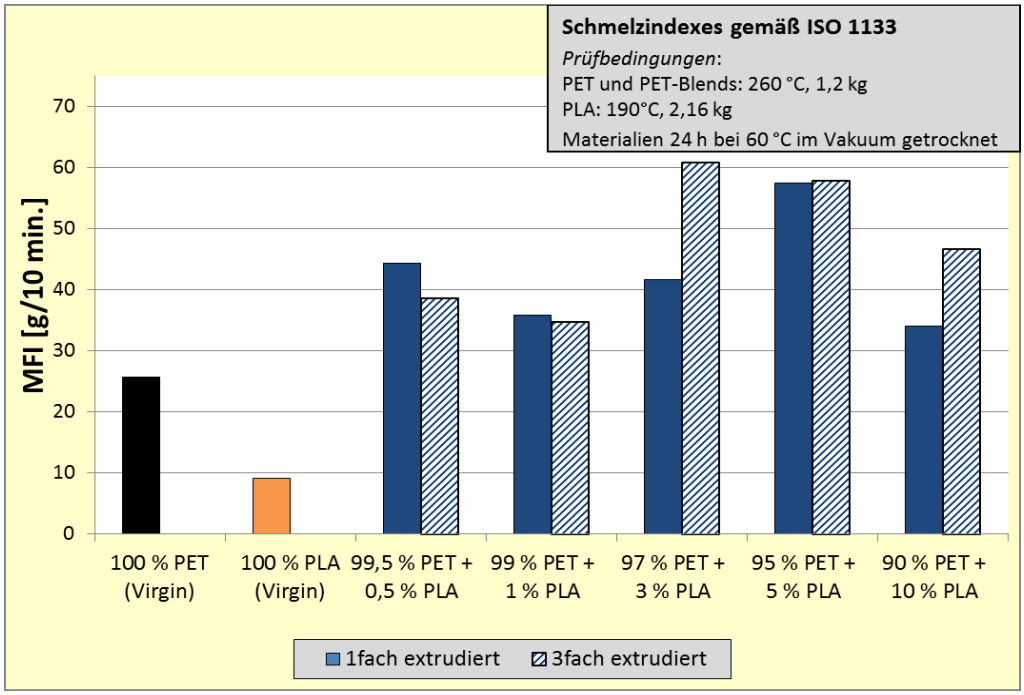


Abbildung A–66: MFR-Werte von reinem PLA und PET sowie die Blends (1- und 3fach extrudiert)

Abbildung A–67: Zugstäbe von PET und PLA sowie der Blends (1fach extr.)

- Tabelle und Graphik der 1fach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PET (unextrudiert)	**100 % PLA** (unextrudiert)	**99,5 % PET + 0,5 % PLA** (einfach extrudiert)	**99 % PET + 1 % PLA** (einfach extrudiert)	**97 % PET + 3 % PLA** (einfach extrudiert)	**95 % PET + 5 % PLA** (einfach extrudiert)	**90 % PET + 10 % PLA** (einfach extrudiert)
E-Modul [MPa]	2470	3520	2547	2793	2500	2582	2840
	100 %	142,5 %	103,1 %	113,1 %	101,2 %	104,5 %	115 %
Zugfestigkeit [MPa]	60,6	70,1	59,6	60,6	50,2	54	65,8
	100 %	115,7 %	98,3 %	100 %	82,8 %	89,1 %	108,6 %
Zugdehnung [%]	4,68	2,47	4,56	4,64	3,22	3,62	4,57
	100 %	52,8 %	97,4 %	99,2 %	68,8 %	77,4 %	97,7 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	32	4,05	34,7	35,6	3,28	25,4	87,2
	100 %	12,7 %	106,3 %	111,3 %	10,3 %	79,4 %	272,5 %
Bruchspannung [MPa]	12,7	65,7	11,8	26,8	50,2	33,8	13,1
	100 %	517,3 %	93,2 %	211 %	395,3 %	266,1 %	103,2 %

Tabelle A-10: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PLA und PET sowie der Blends (1fach extrudiert)

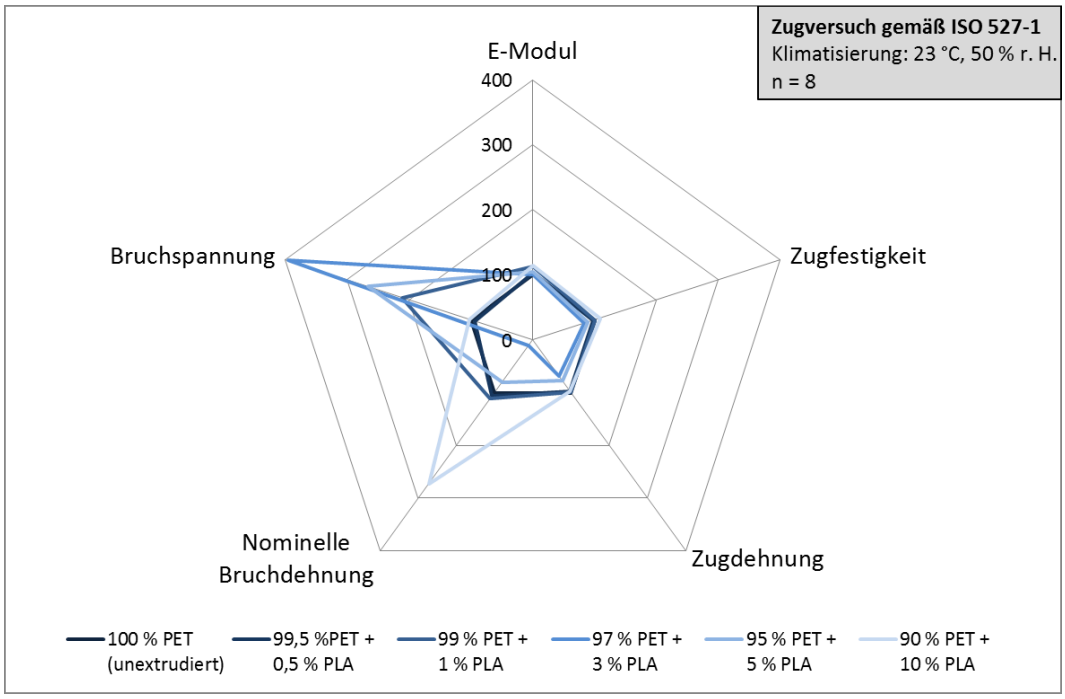


Abbildung A–68: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PET sowie der Blends (1fach extrudiert)

- Tabelle und Graphik der 3fach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PET (unextrudiert)	**100 % PLA** (unextrudiert)	**99,5 % PET + 0,5 % PLA** (3fach extrudiert)	**99 % PET + 1 % PLA** (3fach extrudiert)	**97 % PET + 3 % PLA** (3fach extrudiert)	**95 % PET + 5 % PLA** (3fach extrudiert)	**90 % PET + 10 % PLA** (3fach extrudiert)
E-Modul [MPa]	2470	3520	2491	2400	2460	2530	2550
	100 %	142,5 %	100,9 %	97,1 %	99,6 %	102,4 %	103,2 %
Zugfestigkeit [MPa]	60,6	70,1	61,1	62,2	62,6	63,9	59,3
	100 %	115,7 %	100,8 %	102,5 %	103,3 %	105,4 %	97,9 %
Zugdehnung [%]	4,68	2,47	4,62	4,78	4,7	4,58	3,87
	100 %	52,8 %	98,7 %	102,1 %	100,4 %	97,9 %	82,7 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	32	4,05	48,8	26,9	48,5	46	3,92
	100 %	12,7 %	152,5 %	84,1 %	151,6 %	143,8 %	12,3 %
Bruchspannung [MPa]	12,7	65,7	12,1	13	15,6	12,8	59,3
	100 %	517,3 %	95,3 %	102,4 %	122,8 %	100,8 %	466,9 %

Tabelle A-11: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PLA und PET sowie der Blends (3fach extrudiert)

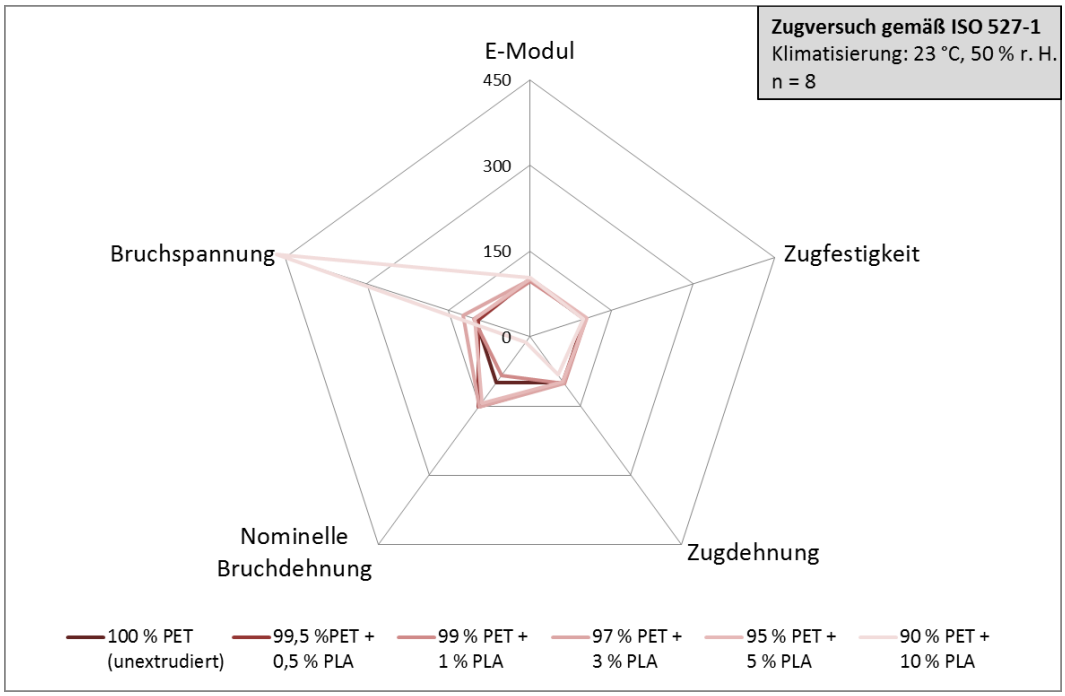


Abbildung A–69: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PET sowie der Blends (3fach extrudiert)

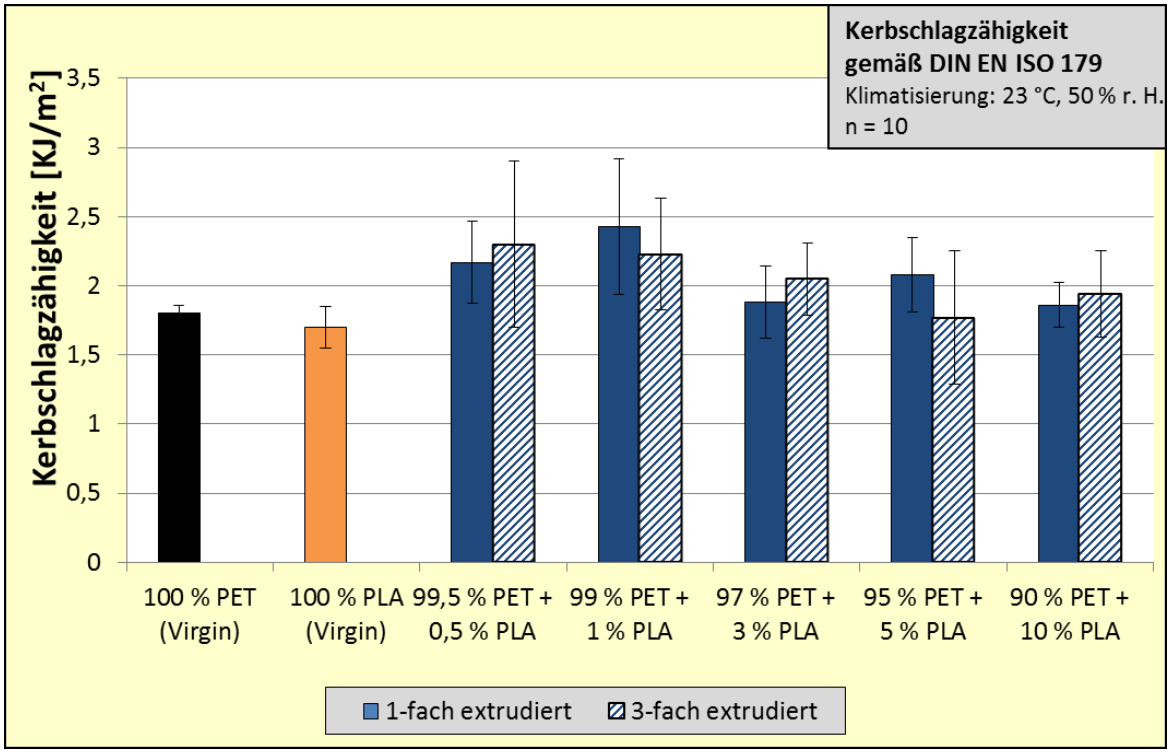


Abbildung A–70: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit von reinem PLA und PET sowie der Blends (1- und 3fach extrudiert)

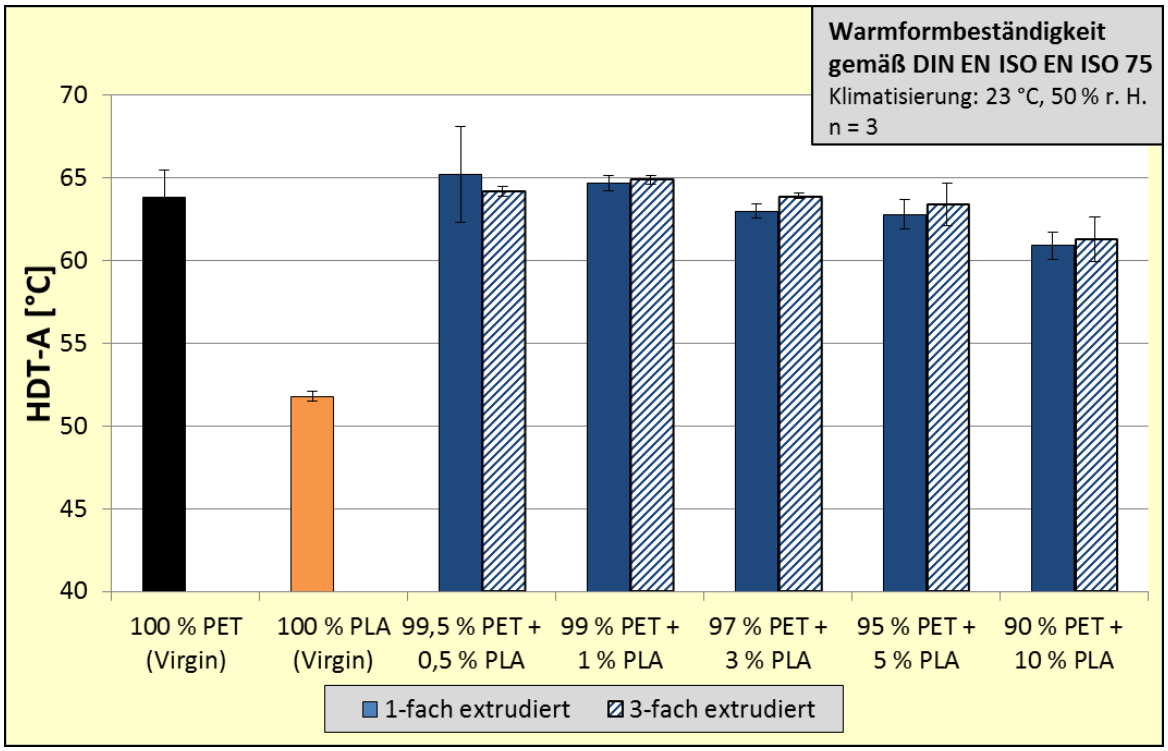


Abbildung A–71: Vergleich Warmformbeständigkeit von reinem PLA und PET sowie der Blends (1- und 3fach extrudiert)

- DSC-Kurven der reinen Materialien

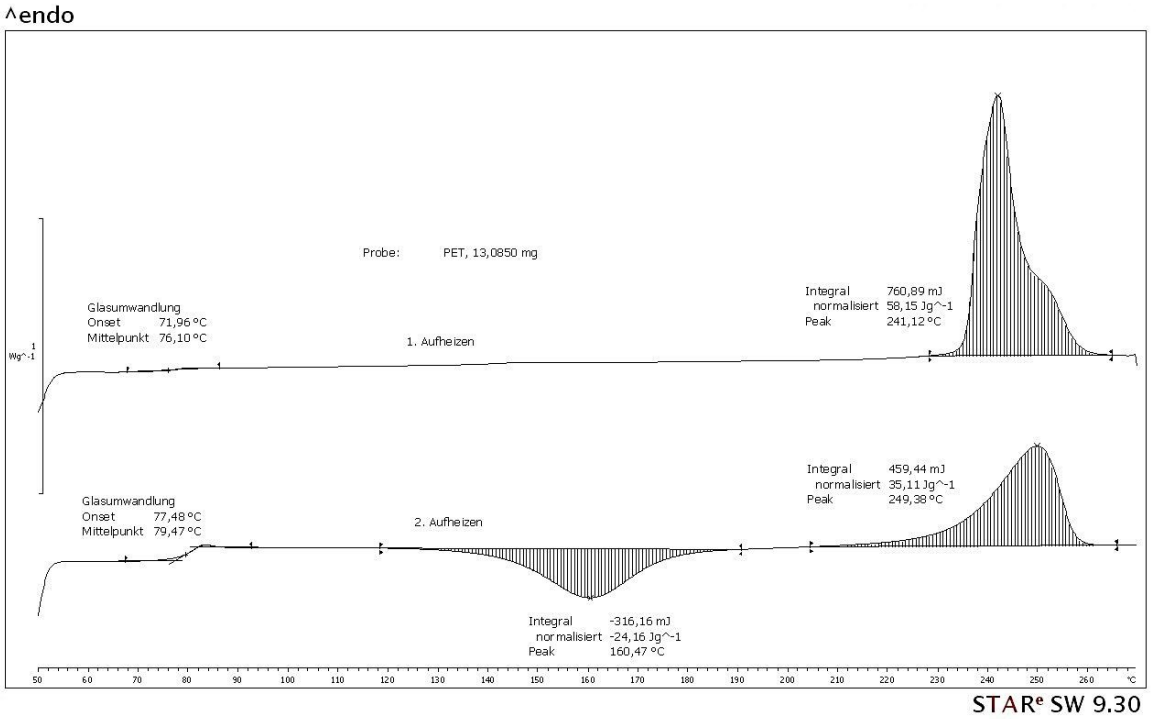


Abbildung A–72: DSC-Kurve des reinen PET (Lighter™ C93)

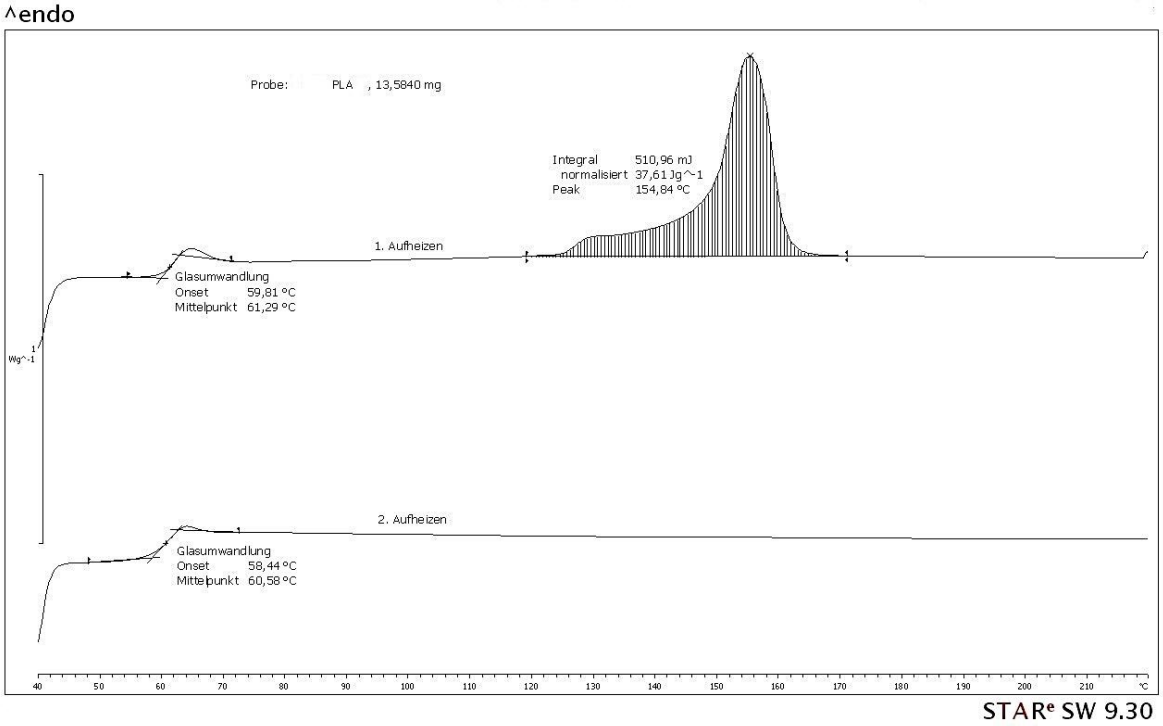


Abbildung A–73: DSC-Kurve des reinen PLA (Nature Works 3051 D)

- DSC-Kurven des Blends aus PET und 5% PLA

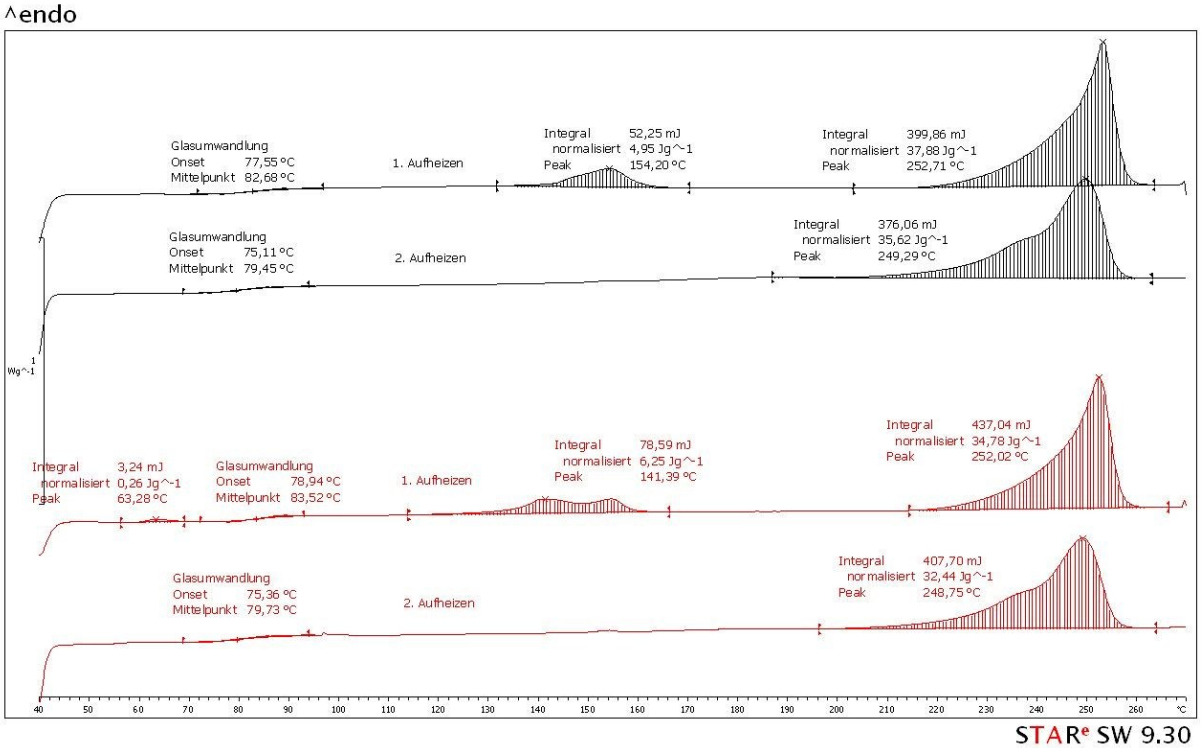


Abbildung A–74: DSC-Kurven des Blends aus PET und PLA (PLA-Gehalt 5 %); 1fach extrudiert (schwarze Kurven) und 3fach extrudiert (rote Kurven)

Mischungsverhältnis [%]		thermo-dynamische Kennwerte		
PET	**PLA**	**T_g [°C]**	**T_m [°C]**	**Enthalpie $\left[\frac{J}{g}\right]$**
100	0	82	240; 252	-59,9
0	100	61	157	-39,2
99,5	0,5	60; 88	159; 254	-3,9; -37,2
99	1	62; 85	149; 255	-3,3; -46,7
97	3	60; 72	127; 253	28,3; -37,5
95	5	59; 86	154; 253	-4,7; -38,5
90	10	61; 84	129; 157 und 253	-; -39,9

Tabelle A-12: Detektierte Glasübergänge (T_g) und Schmelzvorgänge (T_m) bei der 1. Aufheizung von reinem PET und PLA sowie deren Blends

PS (Styron 634, GPPS)/PLA (Nature Works 3051 D):

- Fließkurven

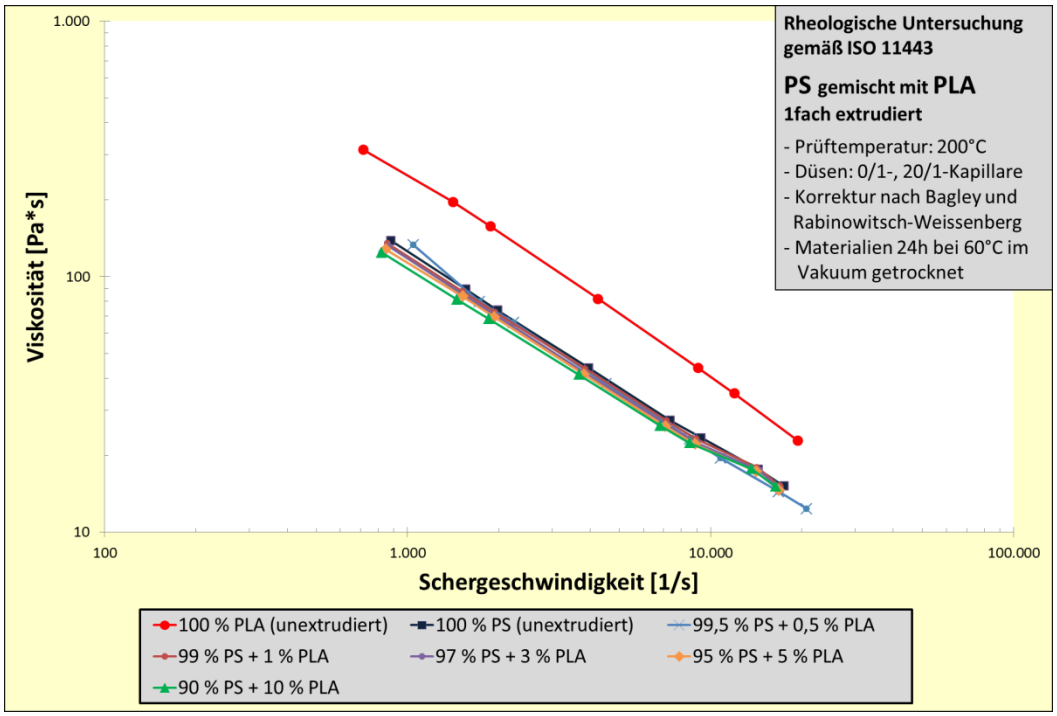


Abbildung A–75: Fließkurvenvergleich von reinem PS und PS sowie der Blends (1fach extrudiert)

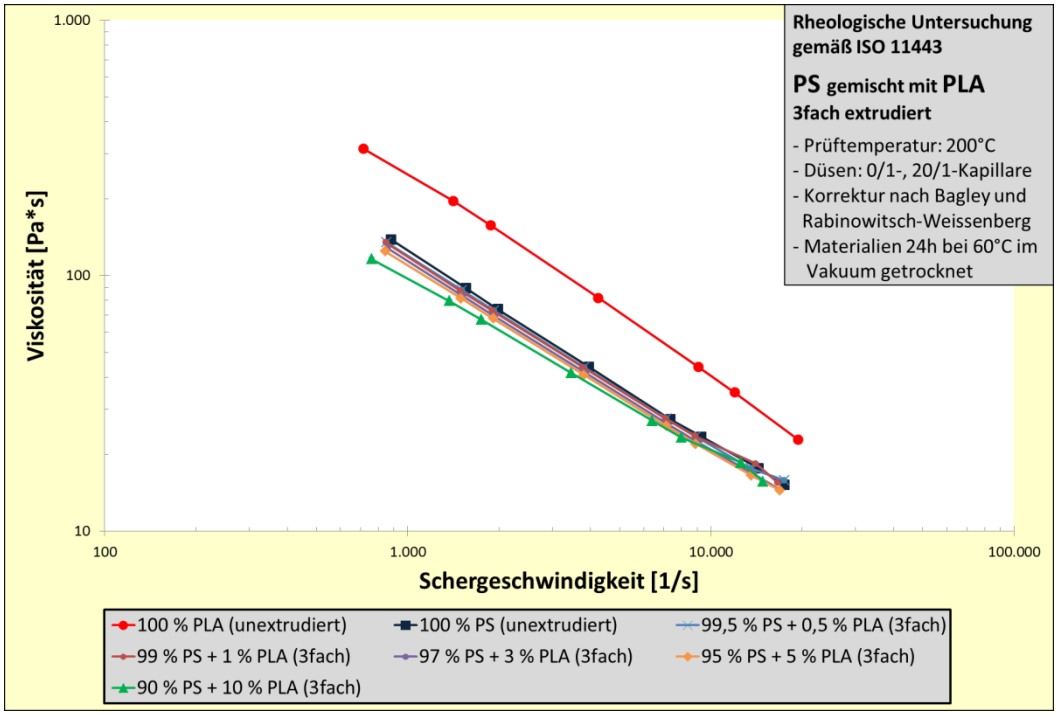


Abbildung A–76: Fließkurvenvergleich von reinem PS und PS sowie der Blends (3fach extrudiert)

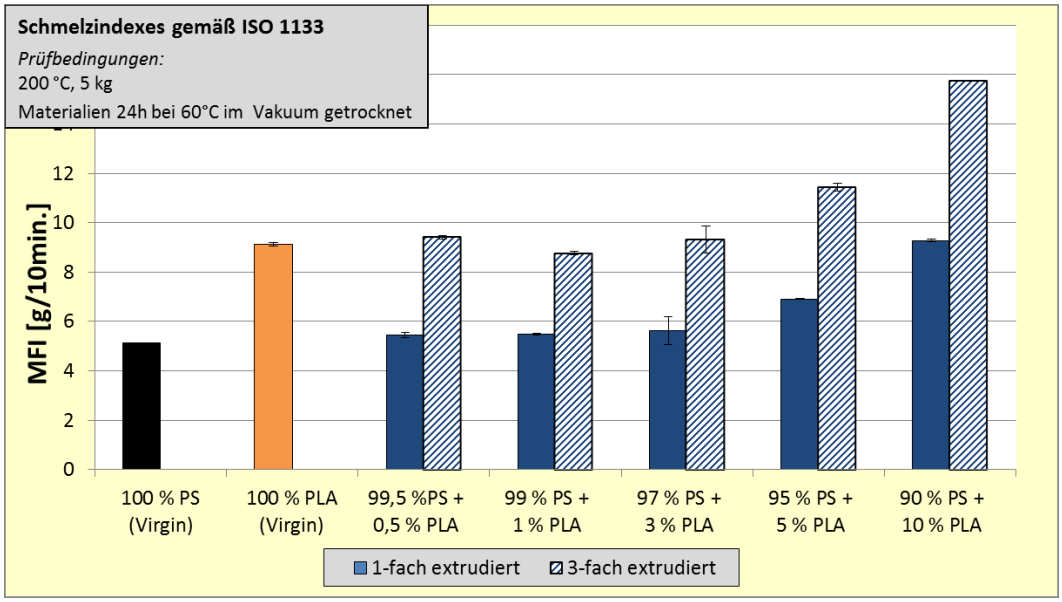


Abbildung A–77: Vergleich des MFR-Wertes von reinem PLA und PS sowie deren Blends (1- und 3fach extrudiert)

- Tabelle und Graphik der einfach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PS (unextrudiert)	**100 % PLA** (unextrudiert)	**99,5 % PS + 0,5 % PLA** (einfach extrudiert)	**99 % PS + 1 % PLA** (einfach extrudiert)	**97 % PS + 3 % PLA** (einfach extrudiert)	**95 % PS + 5 % PLA** (einfach extrudiert)	**90 % PS + 10 % PLA** (einfach extrudiert)
E-Modul [MPa]	3190	3520	3210	3180	3160	3140	3100
	100 %	110,3 %	100,6 %	99,7 %	99,1 %	98,4 %	97,2 %
Zugfestigkeit [MPa]	44,5	70,1	44,8	46	43,9	40,7	40,3
	100 %	159 %	100,7 %	103,4 %	98,7 %	91,5 %	90,6 %
Zugdehnung [%]	1,76	2,47	1,61	1,68	1,45	1,34	1,33
	100 %	140,3 %	91,5 %	95,5 %	82,4 %	76,1 %	75,6 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	2,62	4,05	2,35	2,41	2,2	2,03	2
	100 %	154,6 %	89,7 %	92 %	84 %	77,5 %	76,3 %
Bruchspannung [MPa]	44,3	65,7	44,8	46	43,9	40,7	40,3
	100 %	148,3 %	101,1 %	103,8 %	99,1 %	91,9 %	91 %

Tabelle A-13: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PLA und PS sowie der Blends (1fach extrudiert)

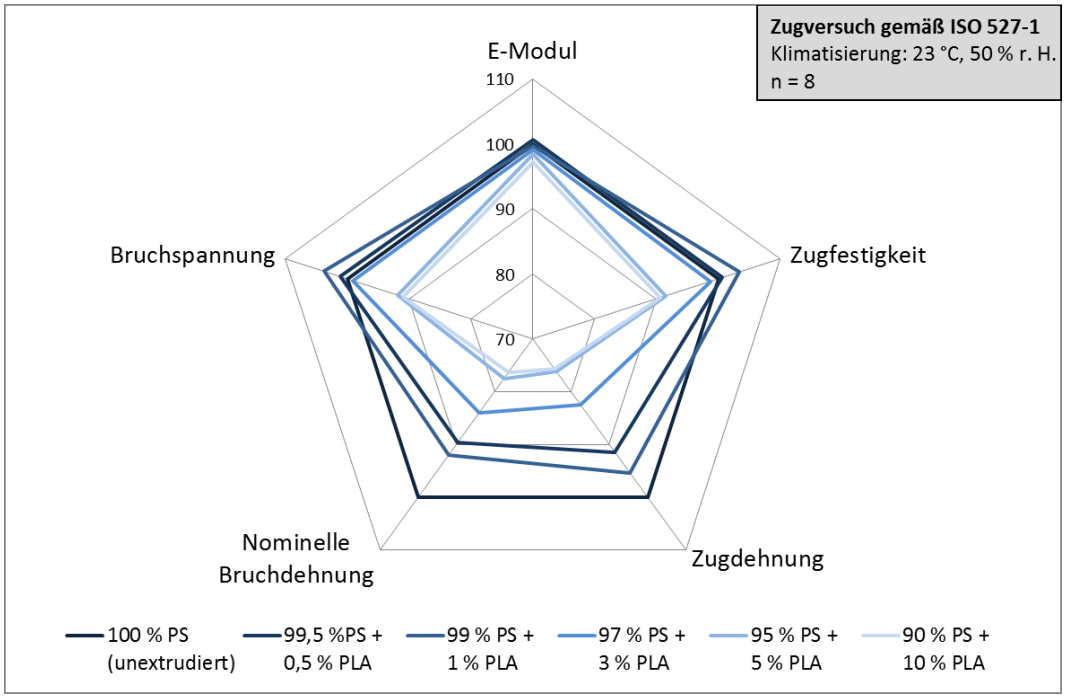


Abbildung A–78: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PS sowie der Blends (1fach extrudiert)

- Tabelle und Graphik der 3fach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PS (unextrudiert)	**100 % PLA** (unextrudiert)	**99,5 % PS + 0,5 % PLA** (3fach extrudiert)	**99 % PS + 1 % PLA** (3fach extrudiert)	**97 % PS + 3 % PLA** (3fach extrudiert)	**95 % PS + 5 % PLA** (3fach extrudiert)	**90 % PS + 10 % PLA** (3fach extrudiert)
E-Modul [MPa]	3190	3520	3200	3180	3150	3150	3160
	100 %	110,3 %	100,3 %	99,7 %	98,7 %	98,7 %	99,1 %
Zugfestigkeit [MPa]	44,5	70,1	43,7	45	42	39,6	38
	100 %	159 %	98,2 %	101,1 %	94,4 %	89 %	85,4 %
Zugdehnung [%]	1,76	2,47	1,56	1,59	1,4	1,3	1,23
	100 %	140,3 %	88,6 %	90,3 %	79,5 %	73,9 %	69,9 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	2,62	4,05	2,3	2,31	2,06	1,97	1,86
	100 %	154,6 %	87,8 %	88,2 %	78,6 %	75,2 %	71 %
Bruchspannung [MPa]	44,3	65,7	43,7	45	42	39,6	38
	100 %	148,3 %	98,6 %	101,6 %	94,8 %	89,4 %	85,8 %

Tabelle A-14: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PLA und PS sowie der Blends (3fach extrudiert)

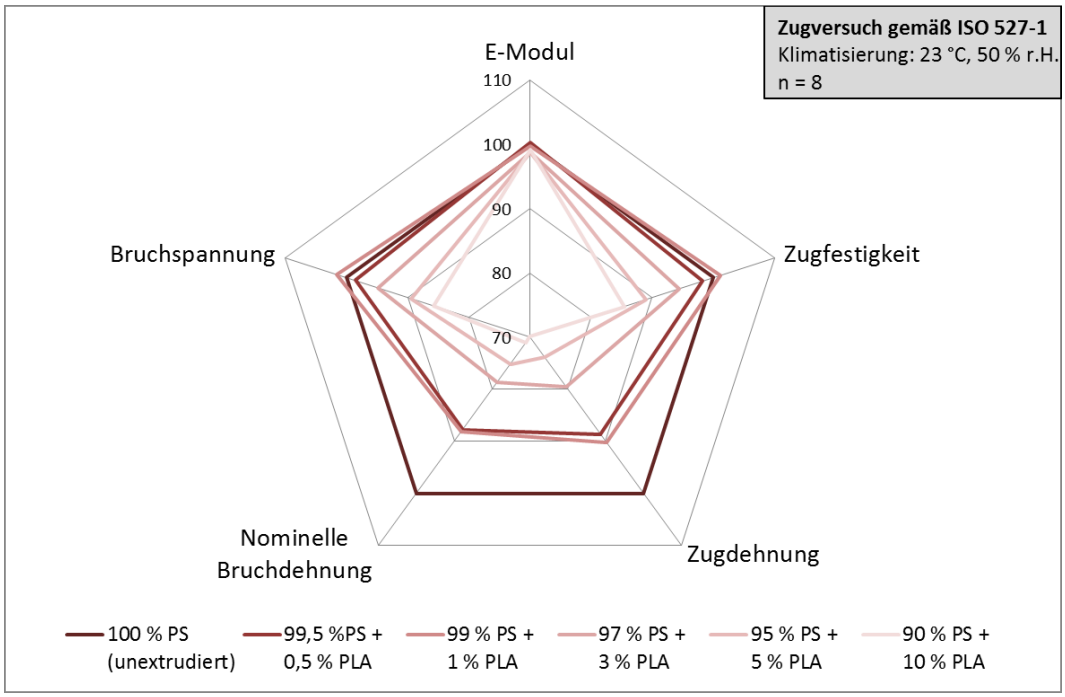


Abbildung A–79: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PS sowie der Blends (3fach extrudiert)

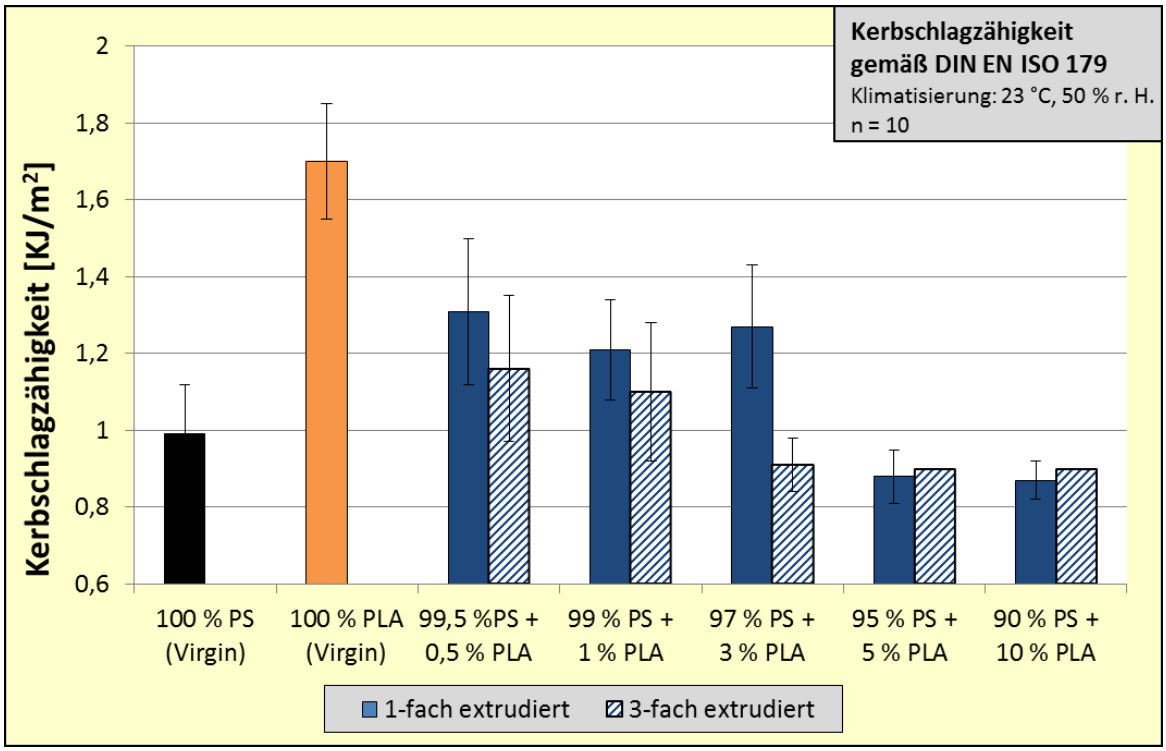


Abbildung A–80: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit von reinem PLA und PS sowie der Blends (1- und 3fach extrudiert)

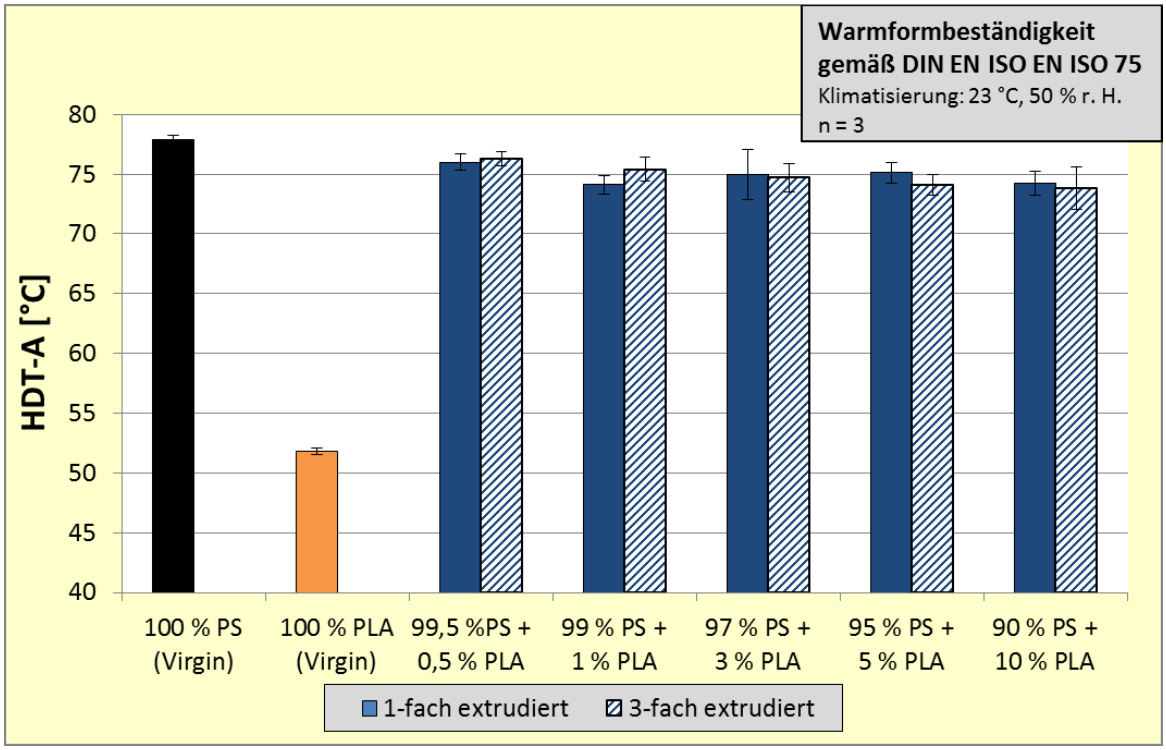


Abbildung A–81: Vergleich der Warmformbeständigkeit von reinem PLA und PS sowie der Blends (1- und 3fach extrudiert)

- DSC-Kurven der reinen Materialien

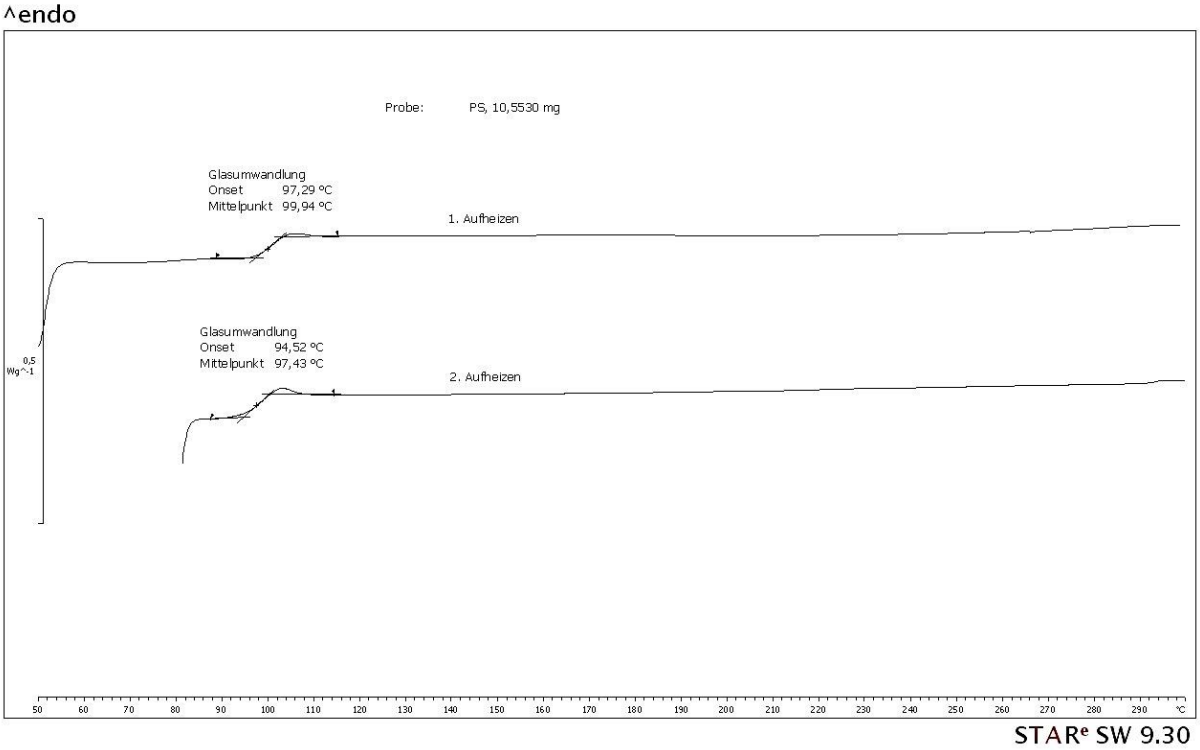


Abbildung A–82: DSC-Kurve des reinen PS (Styron 634, GPPS)

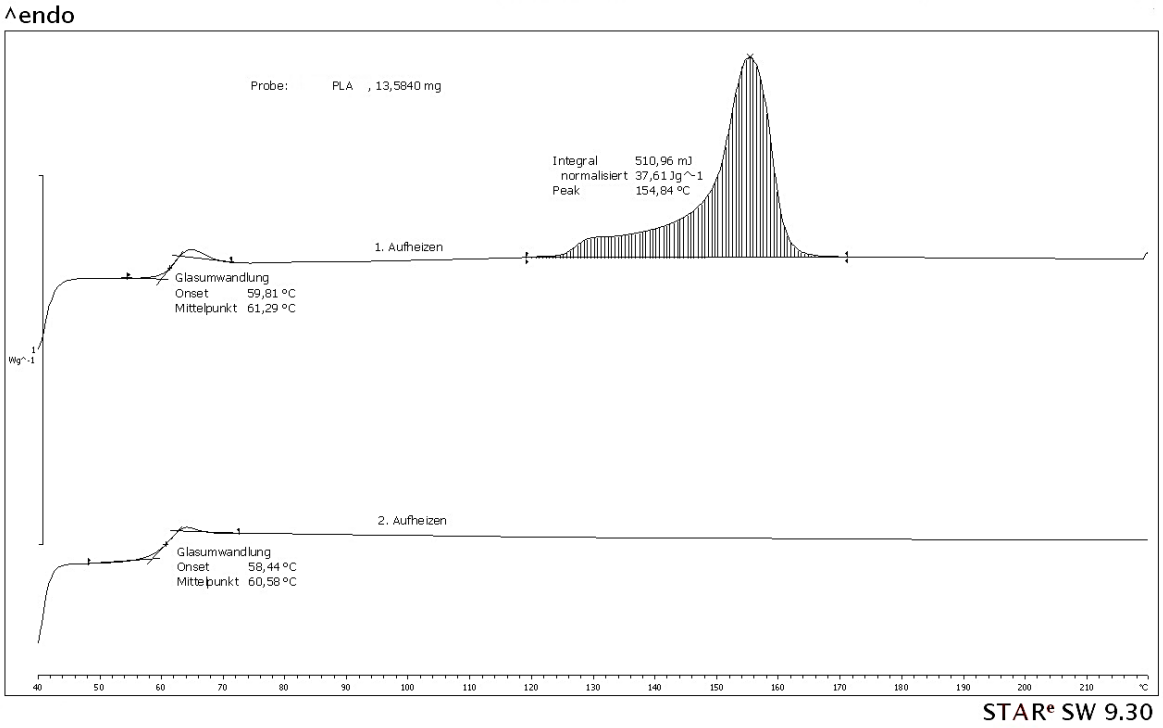


Abbildung A–83: DSC-Kurve des reinen PLA (Nature Works 3051 D)

- DSC-Kurven des Blends aus PS und 5 % PLA

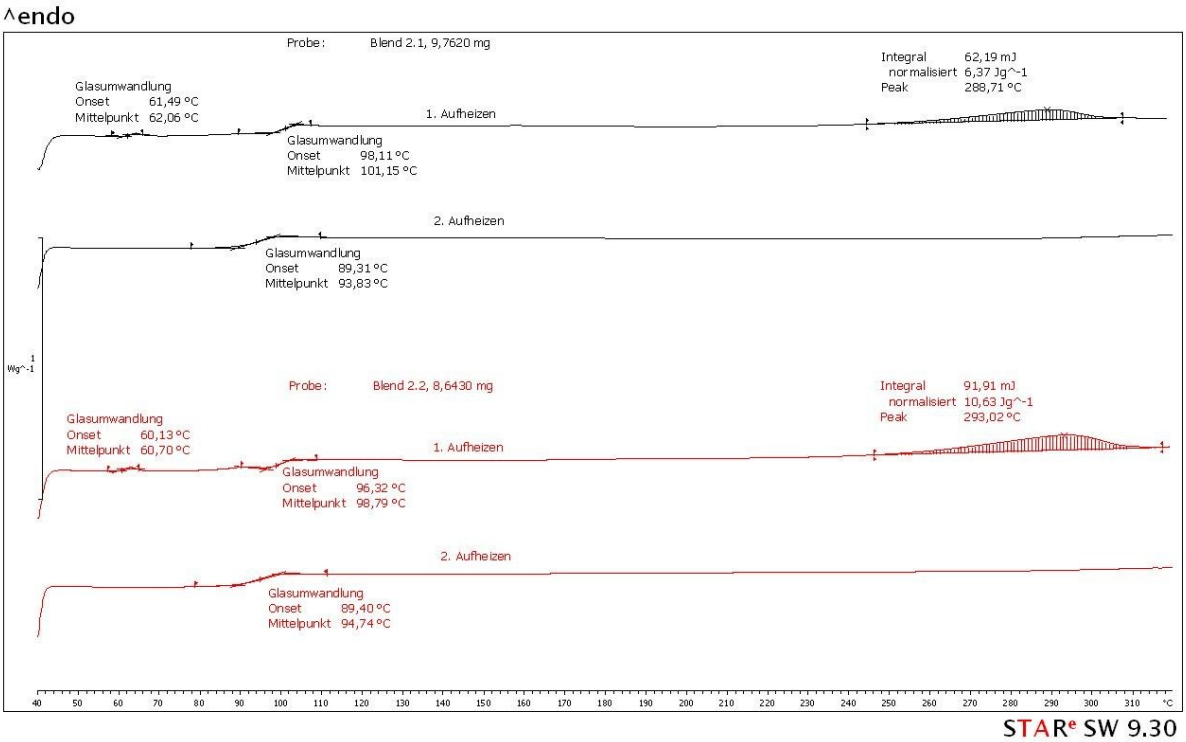


Abbildung A–84: DSC-Kurven des Blendes aus PS und PLA (PLA-Gehalt 5 %); 1fach extrudiert (schwarze Kurven) und 3fach extrudiert (rote Kurven)

Mischungsverhältnis [%]		thermo-dynamische Kennwerte		
PS	**PLA**	**T_g [°C]**	**T_m [°C]**	**Enthalpie $\left[\frac{J}{g}\right]$**
100	0	99	-	-
0	100	61	158	-31,2
99,5	0,5	60; 100	-	-
99	1	62; 100	-	-
97	3	59; 102	285	-1,8
95	5	63; 101	305	-24,9
90	10	61; 102	313	-25,6

Tabelle A-15: Detektierte Glasübergänge (T_g) und Schmelzvorgänge (T_m) bei der 1. Aufheizung von reinem PS und PLA sowie deren Blends

PE-LD (DOW 780E)/PBAT (Ecoflex C1200):

- Fließkurven

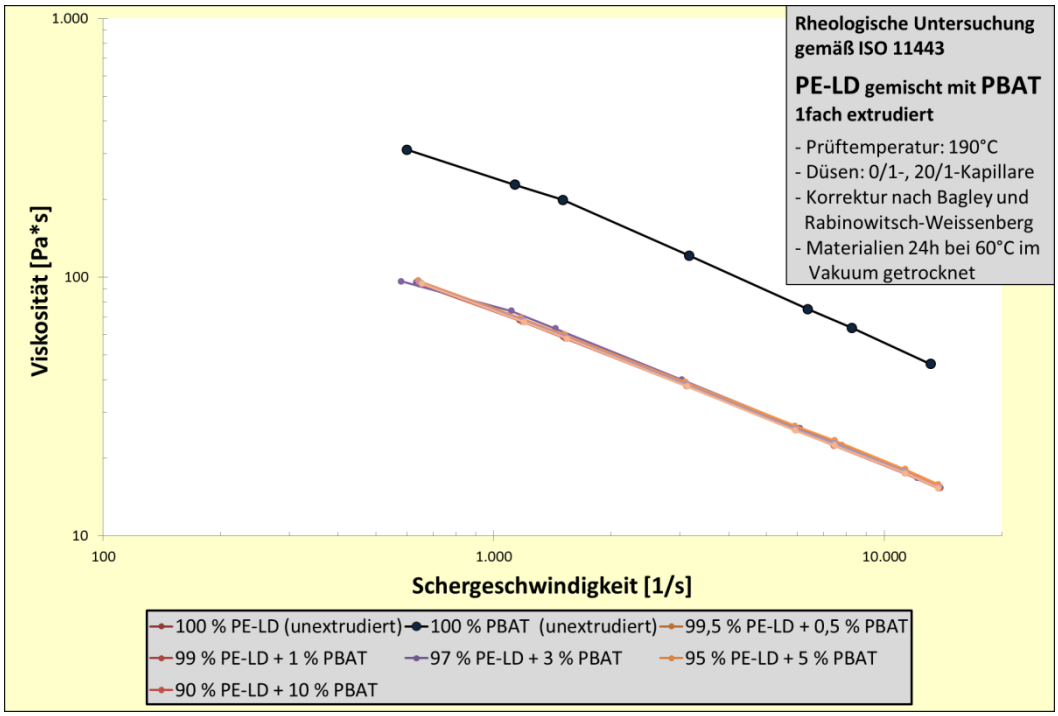


Abbildung A–85: Fließkurvenvergleich von reinem PBAT und PE-LD sowie der Blends (1fach extrudiert)

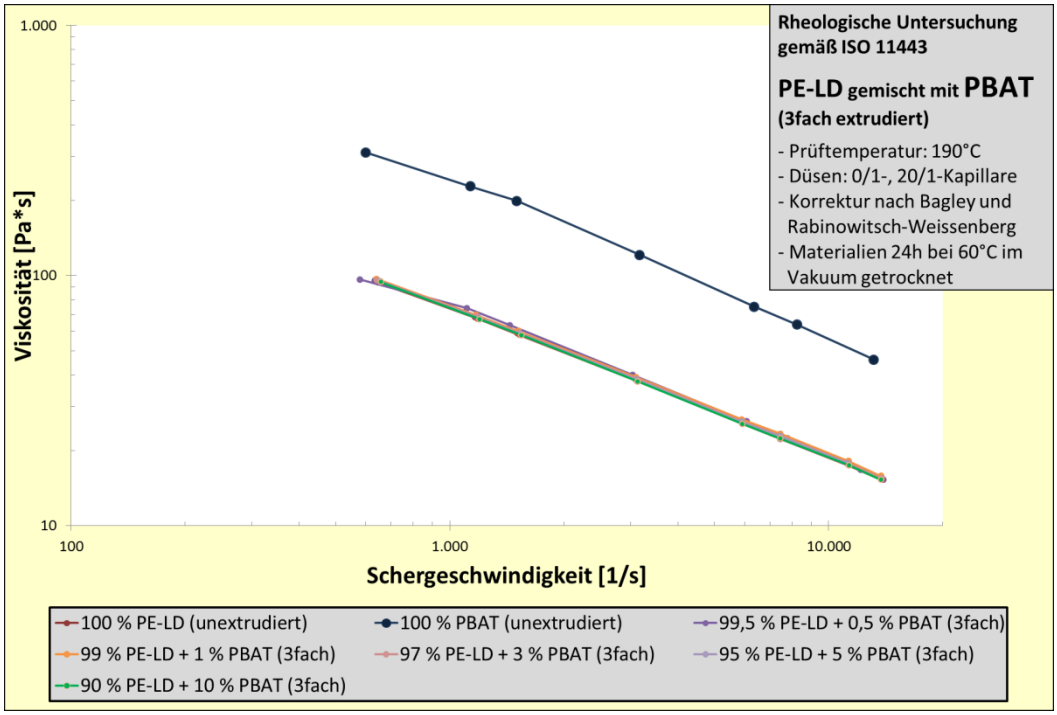


Abbildung A–86: Fließkurvenvergleich von reinem PBAT und PE-LD sowie der Blends (3fach extrudiert)

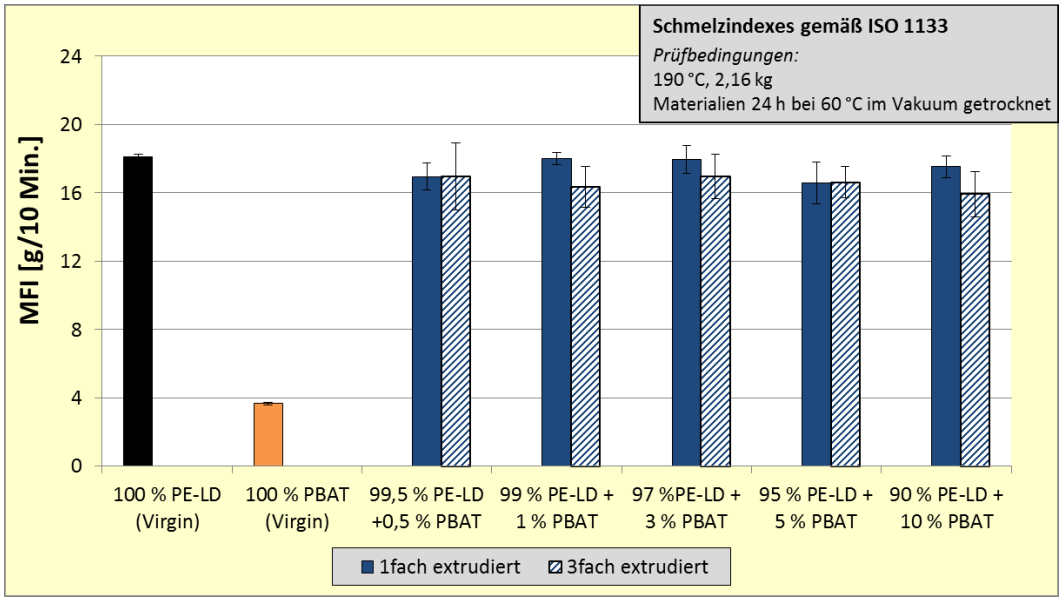


Abbildung A–87: Vergleich des MFR-Wertes von reinem PBAT und PE-LD sowie der Blends (1fach und 3fach extrudiert)

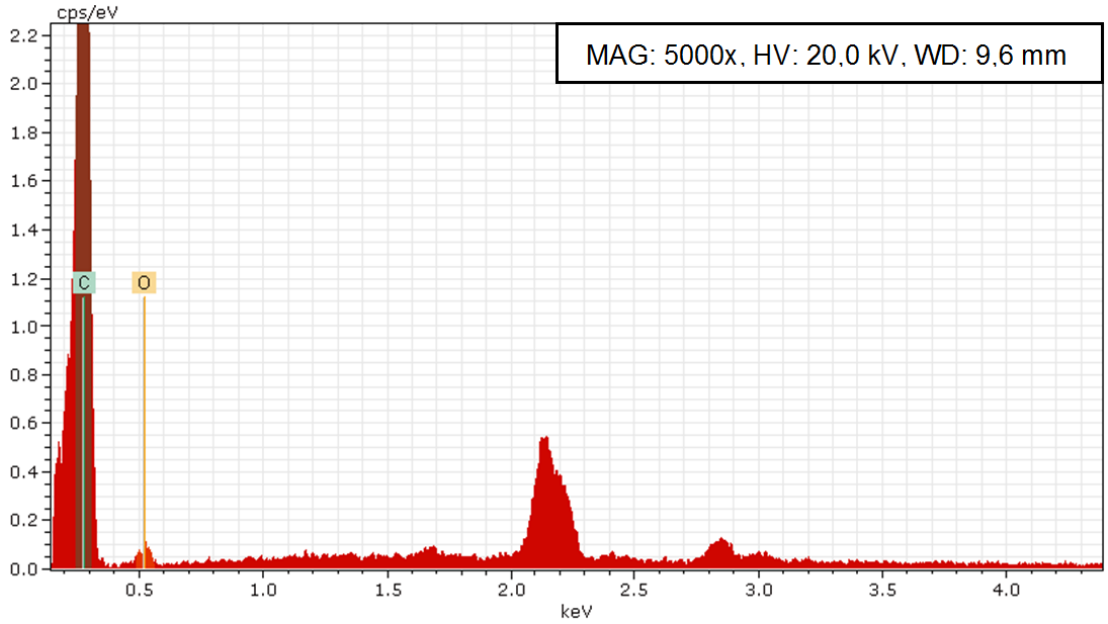


Abbildung A–88: EDX-Aufnahme: Bruchfläche PE-LD/PBAT-Blends (Fokus: runder Partikel)

- Tabelle und Graphik der einfach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PE-LD (unextrudiert)	**99,5 % PE-LD + 0,5 % PBAT** (einfach extrudiert)	**99 % PE-LD + 1 % PBAT** (einfach extrudiert)	**97 % PE-LD + 3 % PBAT** (einfach extrudiert)	**95 % PE-LD + 5 % PBAT** (einfach extrudiert)	**90 % PE-LD + 10 % PBAT** (einfach extrudiert)
E-Modul [MPa]	206	183	175	180	198	170
	100 %	88,8 %	84,9 %	87,4 %	96,1 %	82,5 %
Zugfestigkeit [MPa]	9,76	9,71	9,47	9,55	9,92	9,34
	100 %	99,5 %	97 %	97,9 %	101,6 %	95,7 %
Zugdehnung [%]	58,9	65	66,8	68,3	64	67,4
	100 %	110,4 %	113,4 %	116 %	108,7 %	114,4 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	81,5	89,2	102	95,4	86,8	104
	100 %	109,5 %	125,2 %	117,1 %	106,5 %	127,6 %
Bruchspannung [MPa]	8,03	8,24	8,1	8,26	8,53	8,14
	100 %	102,6 %	100,9 %	102,9 %	106,2 %	101,4 %

Tabelle A-16: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie der Blends (1fach extrudiert)

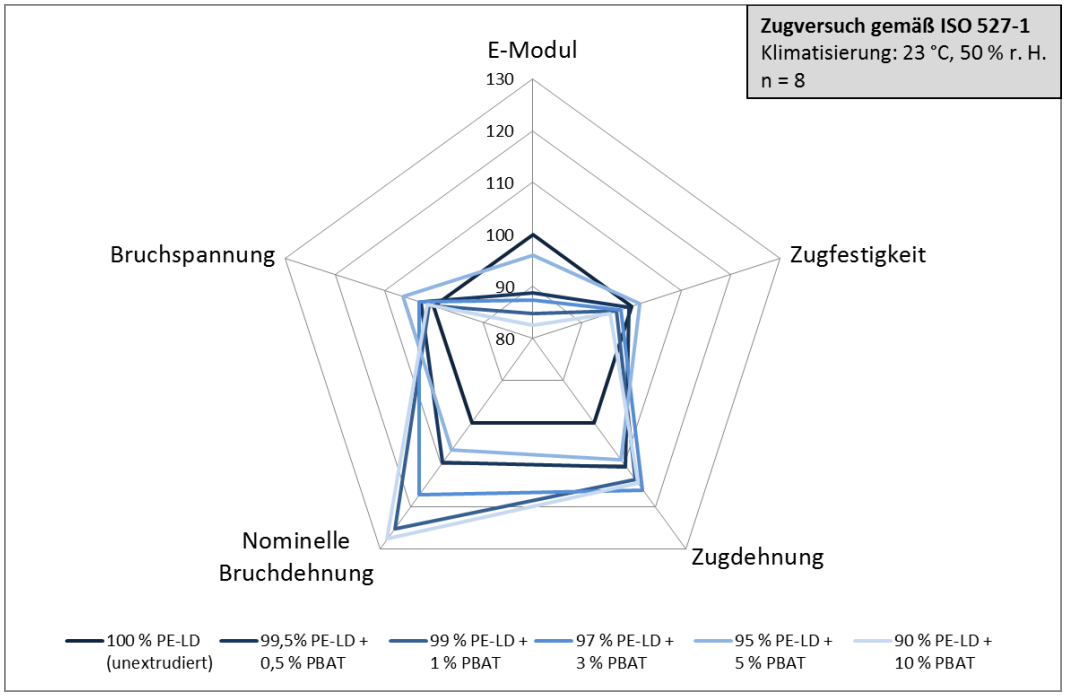


Abbildung A–89: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie der Blends (1fach extrudiert)

- Tabelle und Graphik der 3fach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PE-LD (unextrudiert)	**99,5 % PE-LD + 0,5 % PBAT** (3fach extrudiert)	**99 % PE-LD + 1 % PBAT** (3fach extrudiert)	**97 % PE-LD + 3 % PBAT** (3fach extrudiert)	**95 % PE-LD + 5 % PBAT** (3fach extrudiert)	**90 % PE-LD + 10 % PBAT** (3fach extrudiert)
E-Modul [MPa]	206	182	179	176	170	172
	100 %	88,4 %	86,9 %	85,4 %	82,5 %	83,5 %
Zugfestigkeit [MPa]	9,76	9,66	9,6	9,65	9,43	9,24
	100 %	99 %	98,4 %	98,9 %	96,9 %	94,7 %
Zugdehnung [%]	58,9	67,9	65,9	66,6	67,2	63,2
	100 %	115,3 %	111,9 %	113,1 %	114,1 %	107,3 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	81,5	88,6	86,1	87,3	96,5	90,6
	100 %	108,7 %	105,6 %	107,1 %	118,4 %	111,2 %
Bruchspannung [MPa]	8,03	8,4	8,31	8,38	8,04	7,94
	100 %	104,6 %	103,5 %	104,4 %	100,1 %	98,9 %

Tabelle A-17: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie der Blends (3fach extrudiert)

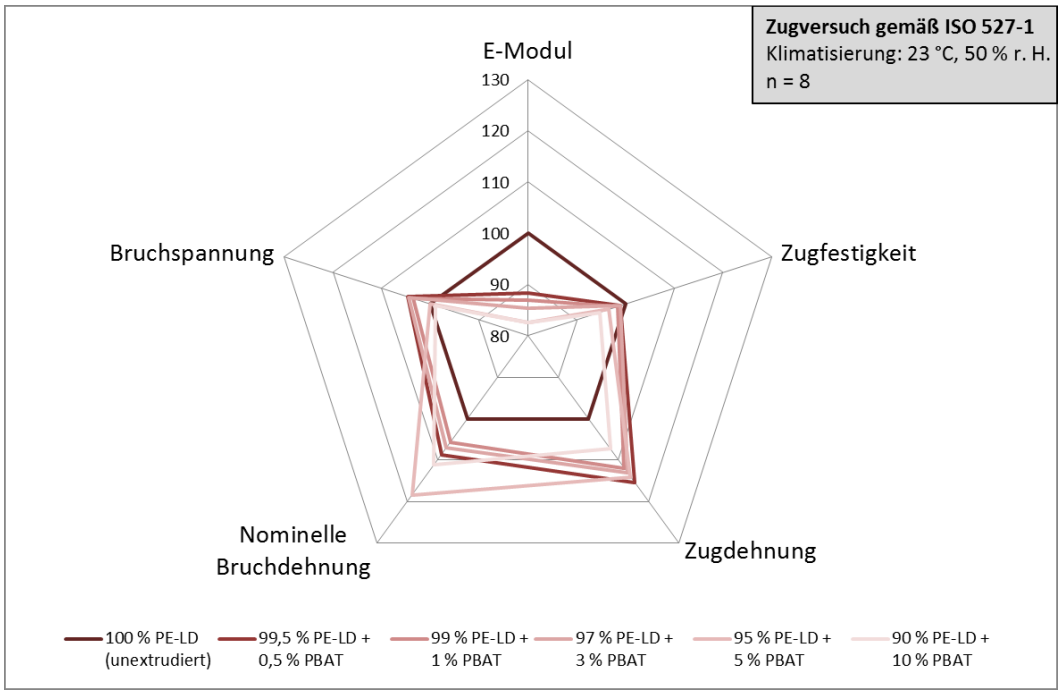


Abbildung A–90: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie der Blends (3fach extrudiert)

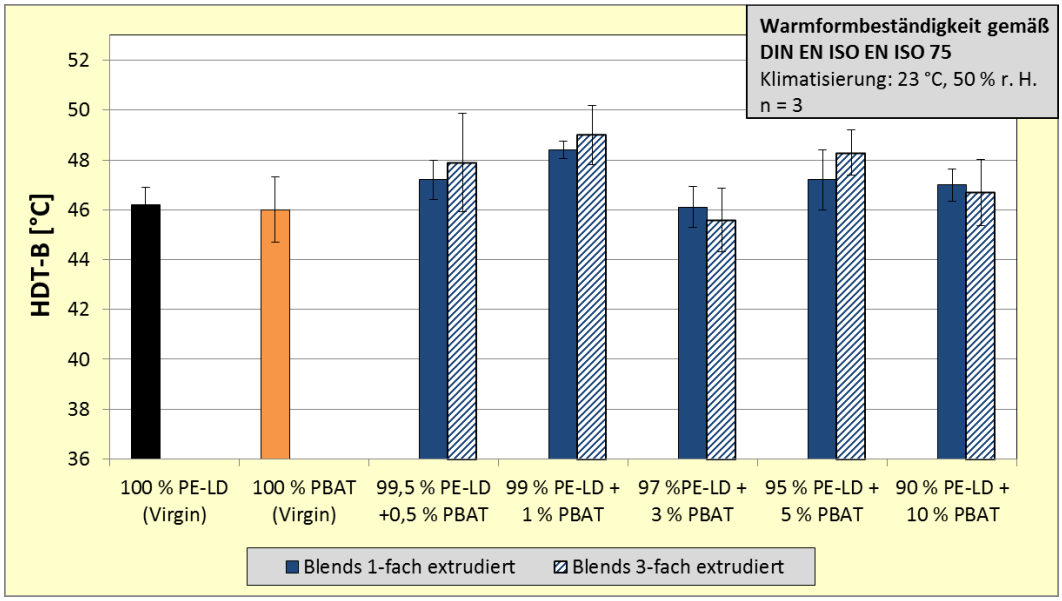


Abbildung A–91: Vergleich der Warmformbeständigkeit von reinem PBAT und PE-LD sowie der Blends (1fach und 3fach extrudiert)

- DSC-Kurven der reinen Materialien

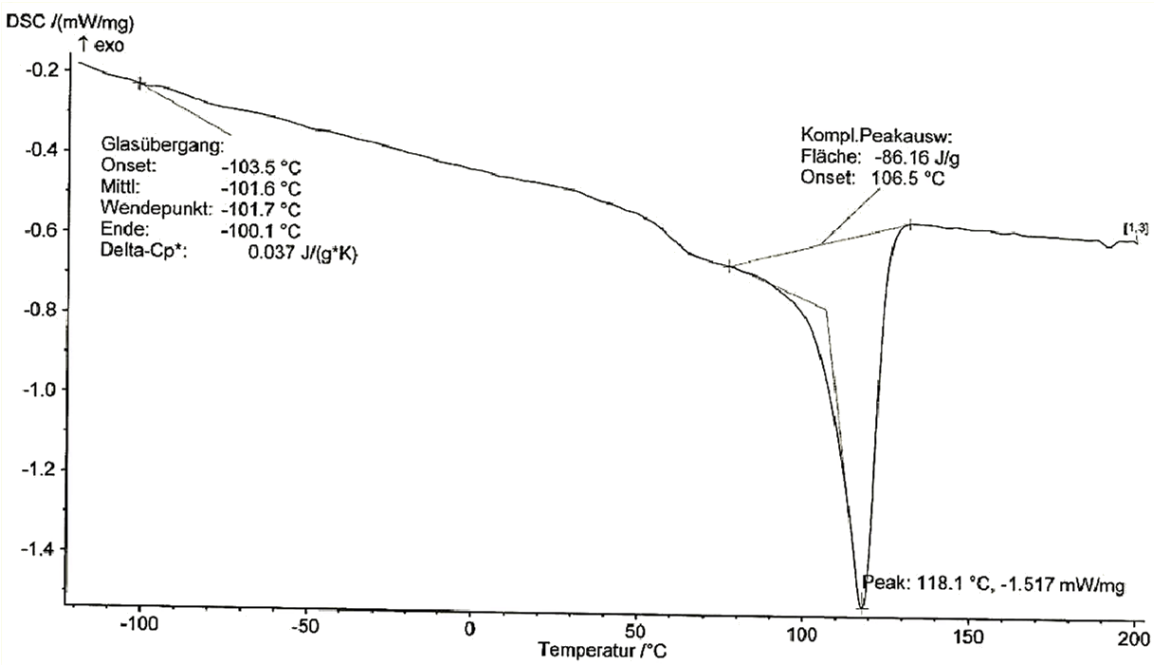


Abbildung A–92: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PE-LD

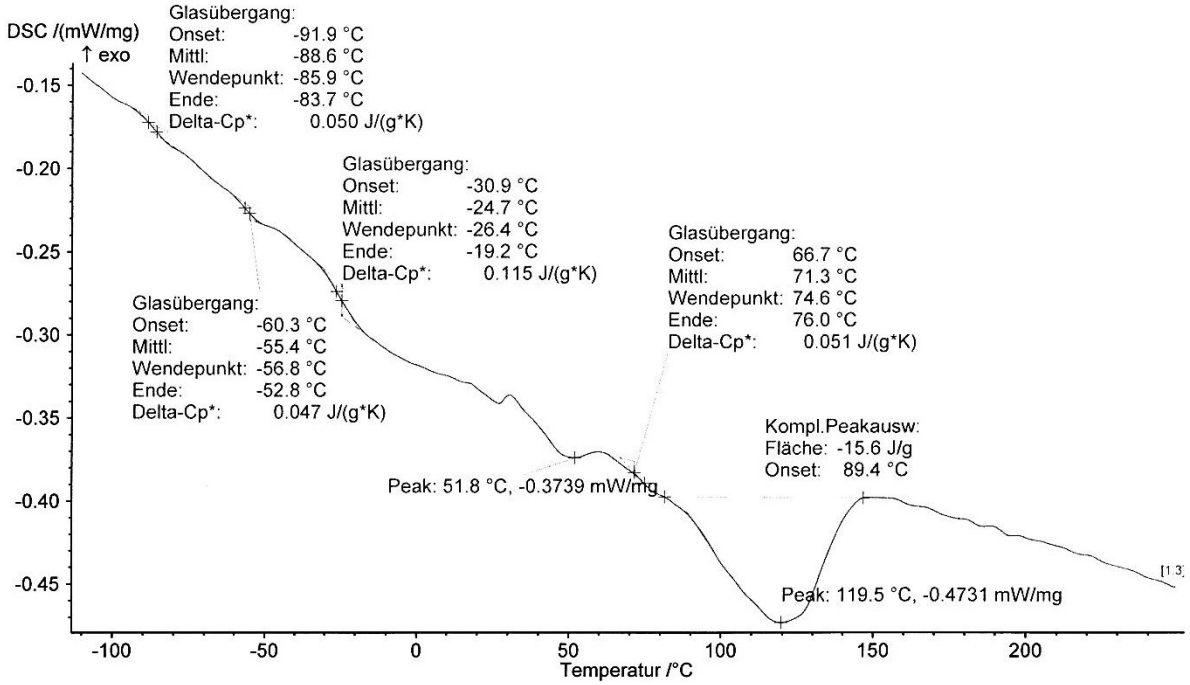


Abbildung A–93: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PBAT

- DSC-Kurven des Blends aus PE-LD und 5% PBAT

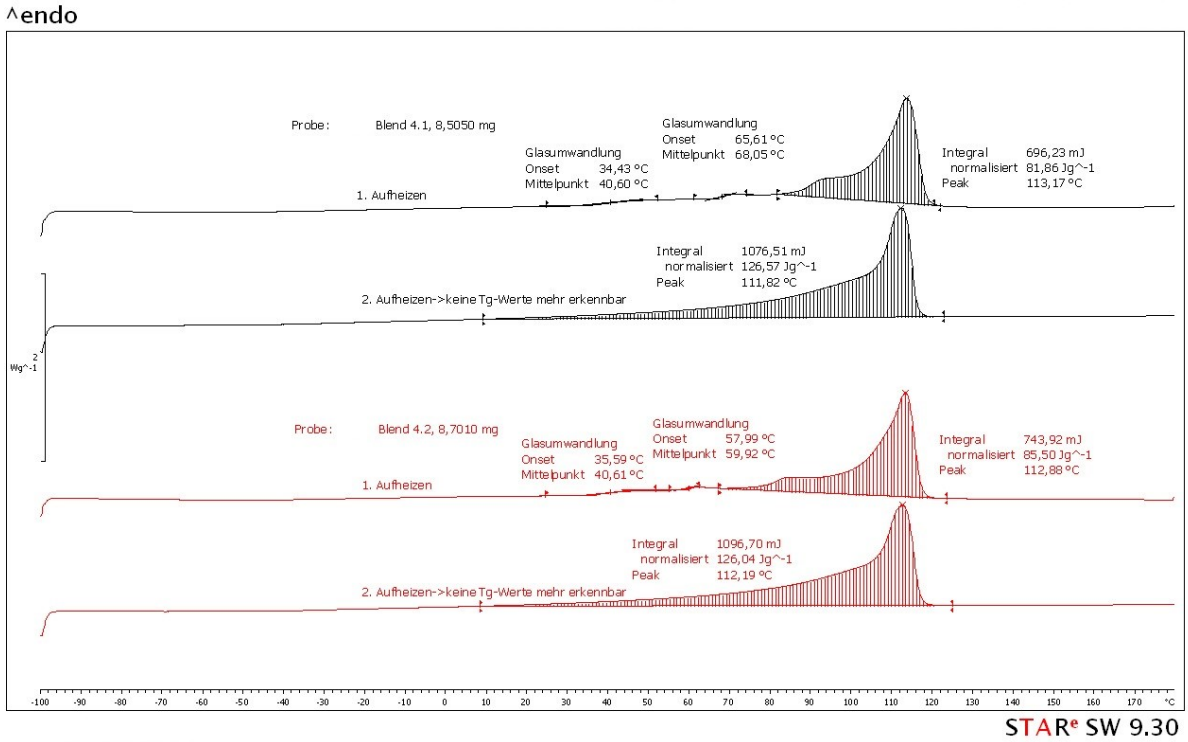


Abbildung A–94: DSC-Kurven des Blendes aus PE-LD und PBAT (PBAT Gehalt 5 %); 1fach extrudiert (schwarze Kurven) und 3fach extrudiert (rote Kurven)

Mischungsverhältnis [%]		thermo-dynamische Kennwerte		
PE-LD	**PBAT**	**T_g [°C]**	**T_m [°C]**	**Enthalpie $\left[\frac{J}{g}\right]$**
100	0	-102	118	-86,2
0	100	-86; -26 und 75	120	-15,6
99,5	0,5	-83; 69	117	-69,8
99	1	-84; 69	118	-64,0
97	3	-85; 70	116	-61,3
95	5	-85; 91	117	-53,1
90	10	-97; 69 und 90	115	-48,9

Tabelle A-18: Detektierte Glasübergänge (T_g) und Schmelzvorgänge (T_m) bei der 1. Aufheizung von reinem
PE-LD und PBAT sowie deren Blends

PE-LD (DOW 780E)/PLA-Blend (Ecovio A2203):

- Fließkurven

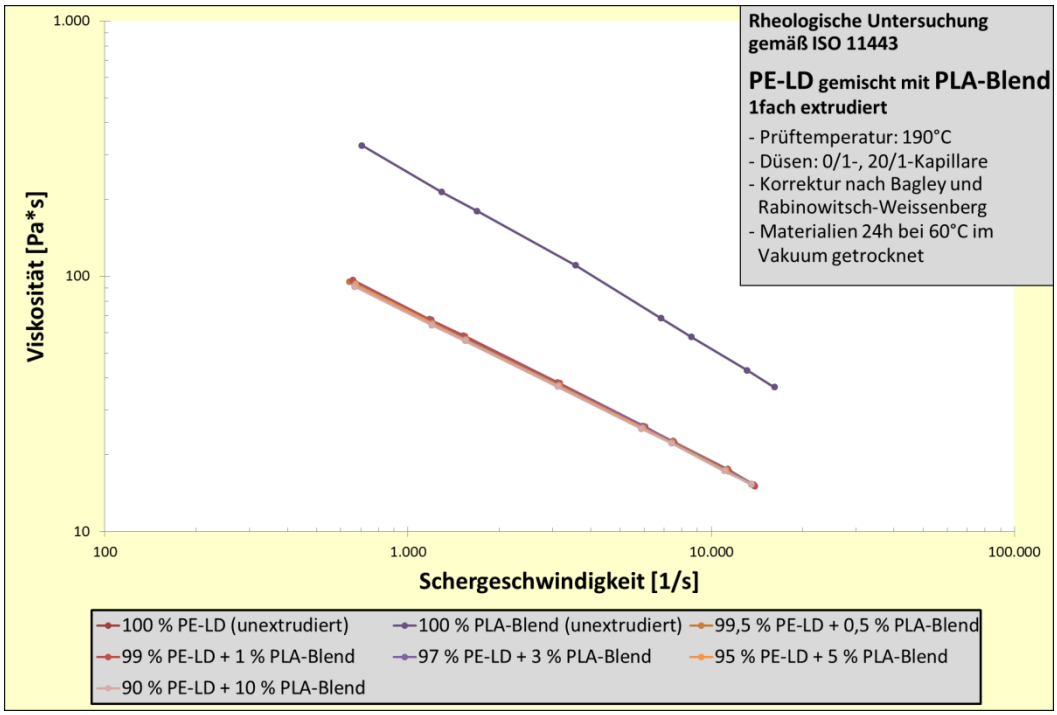


Abbildung A–95: Fließkurvenvergleich von reinem PLA-Blend und PE-LD sowie der Blends (1fach extrudiert)

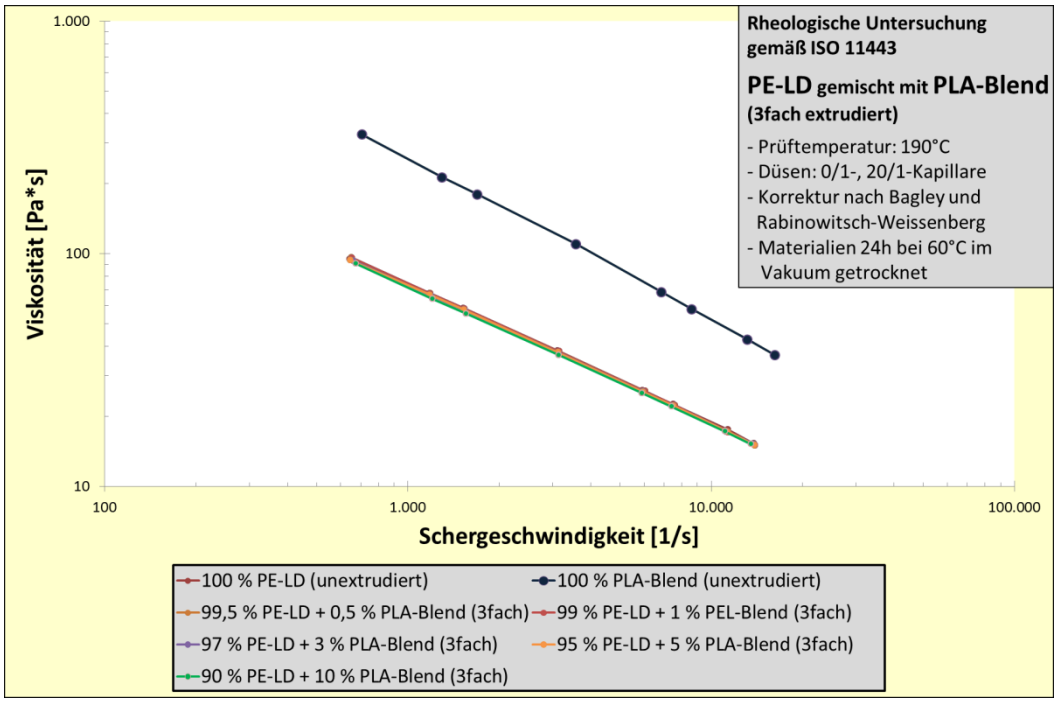


Abbildung A–96: Fließkurvenvergleich von reinem PLA-Blend und PE-LD sowie der Blends (3fach extrudiert)

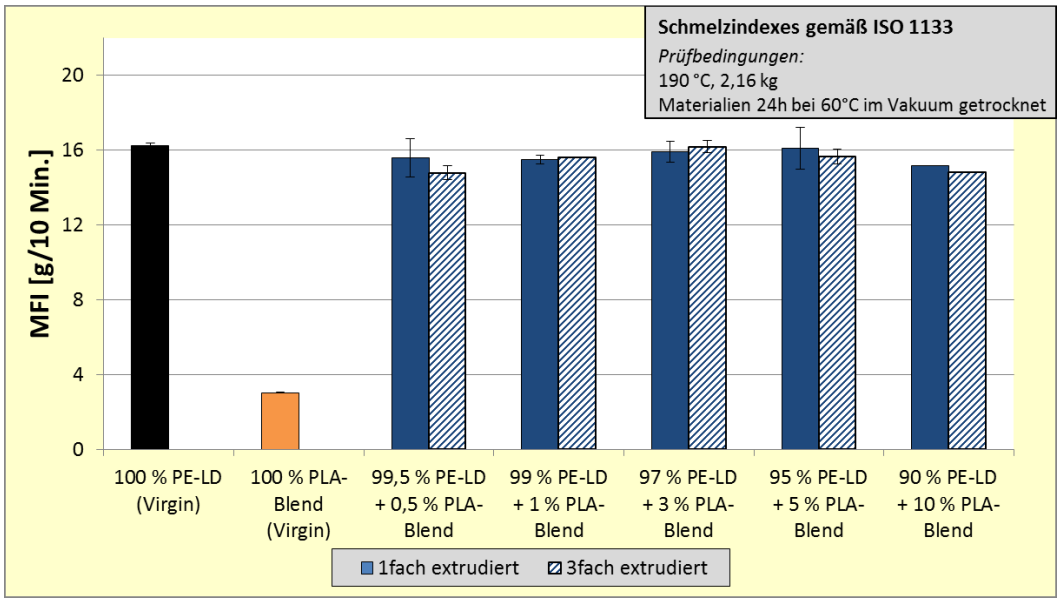


Abbildung A–97: Vergleich des MFR-Wertes von reinem PLA-Blend und PE-LD sowie der Blends (1fach und 3fach extrudiert)

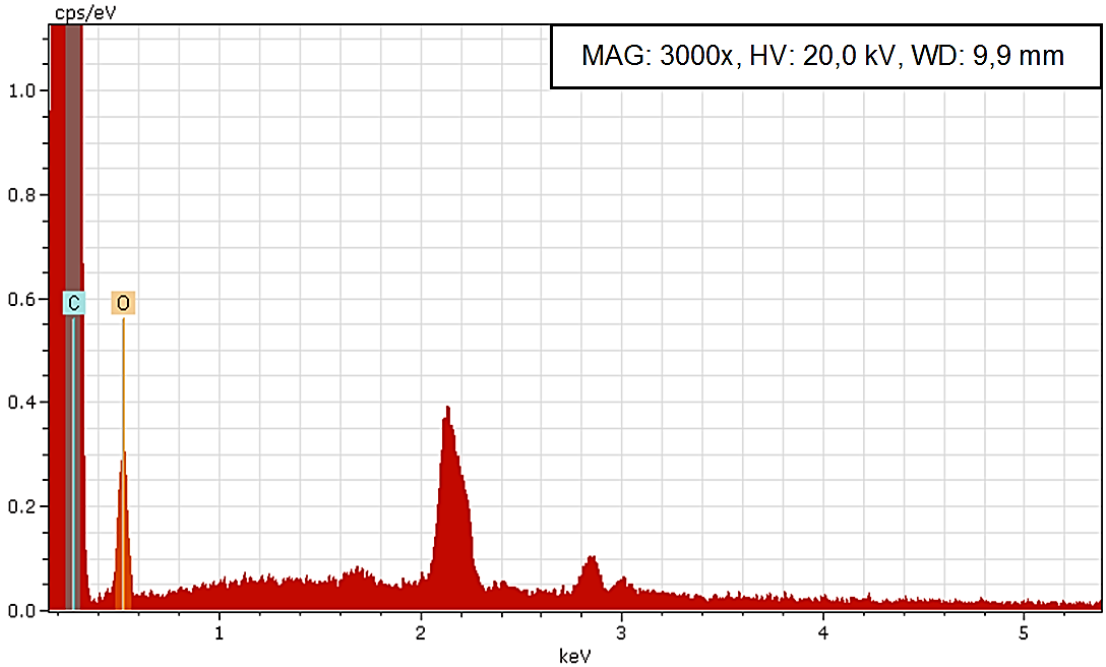


Abbildung A–98: EDX-Aufnahme der Bruchfläche des Blends aus PE-LD und PLA-Blend (Fokus: runder Partikel)

- Tabelle und Graphik der einfach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PE-LD (unextrudiert)	**100 % PLA-Blend** (unextrudiert)	**99,5 % PE-LD + 0,5 % PLA-Blend** (einfach extrudiert)	**99 % PE-LD + 1 % PLA-Blend** (einfach extrudiert)	**97 % PE-LD + 3 % PLA-Blend** (einfach extrudiert)	**95 % PE-LD + 5 % PLA-Blend** (einfach extrudiert)	**90 % PE-LD + 10 % PLA-Blend** (einfach extrudiert)
E-Modul [MPa]	206	570	203	204	207	198	220
	100 %	276 %	98,5 %	99 %	100,5 %	96,1 %	106,8 %
Zugfestigkeit [MPa]	9,76	22,6	9,84	9,83	9,53	9,6	9,54
	100 %	272,5 %	100,8 %	100,7 %	97,6 %	98,4 %	97,7 %
Zugdehnung [%]	58,9	376	59,4	58,7	56,1	58,3	56,8
	100 %	638,4 %	100,9 %	99,7 %	95,3 %	99 %	96,4 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	81,5	378	84,3	86,6	65,7	82,2	89,7
	100 %	463,8 %	103,4 %	106,3 %	80,6 %	100,6 %	110,1 %
Bruchspannung [MPa]	8,03	26,3	8,13	7,95	8,3	8,1	7,97
	100 %	327,5 %	101,2 %	99 %	103,4 %	100,9 %	99,3 %

Tabelle A-19: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PLA-Blend und PE-LD sowie der Blends (1fach extrudiert)

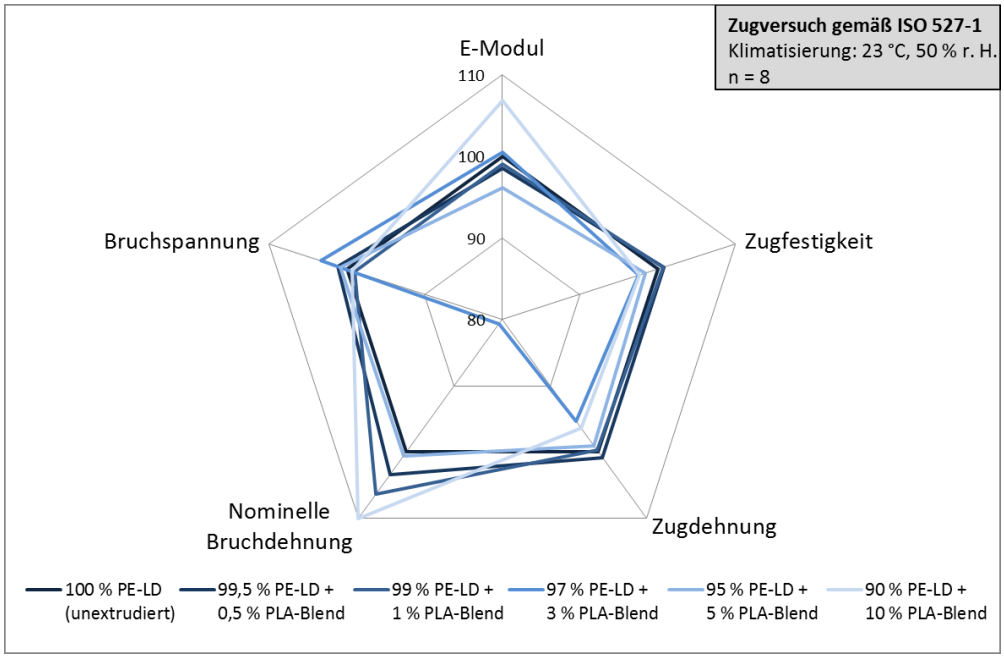


Abbildung A–99: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie der Blends (1fach extrudiert)

- Tabelle und Graphik der 3fach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PE-LD (unextrudiert)	**100 % PLA-Blend** (unextrudiert)	**99,5 % PE-LD + 0,5 % PLA-Blend** (3fach extrudiert)	**99 % PE-LD + 1 % PLA-Blend** (3fach extrudiert)	**97 % PE-LD + 3 % PLA-Blend** (3fach extrudiert)	**95 % PE-LD + 5 % PLA-Blend** (3fach extrudiert)	**90 % PE-LD + 10 % PLA-Blend** (3fach extrudiert)
E-Modul [MPa]	206	570	196	208	210	220	238
	100 %	276 %	95,1 %	101 %	101,9 %	106,8 %	115,5 %
Zugfestigkeit [MPa]	9,76	22,6	9,54	9,66	9,74	9,73	9,74
	100 %	272,5 %	99,7 %	99 %	99,8 %	99,7 %	99,8 %
Zugdehnung [%]	58,9	376	58,2	56,2	57,7	57	55,9
	100 %	638,4 %	98,8 %	95,4 %	98 %	96,8 %	94,9 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	81,5	378	69,2	65,4	74,3	77,7	99
	100 %	463,8 %	84,9 %	80,2 %	91,1 %	95,3 %	121,5 %
Bruchspannung [MPa]	8,03	26,3	8,55	8,65	8,5	8,26	7,98
	100 %	327,5 %	106,5 %	107,7 %	105,9 %	102,9 %	99,4 %

Tabelle A-20: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PLA-Blend und PE-LD sowie der Blends (3fach extrudiert)

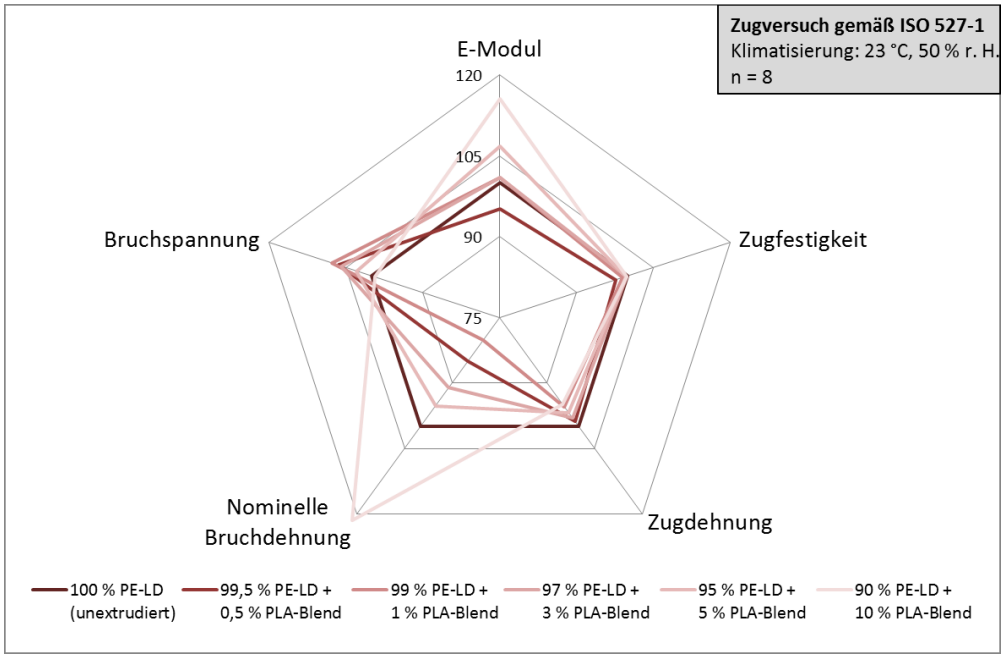


Abbildung A–100: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE- sowie der Blends (3fach extrudiert)

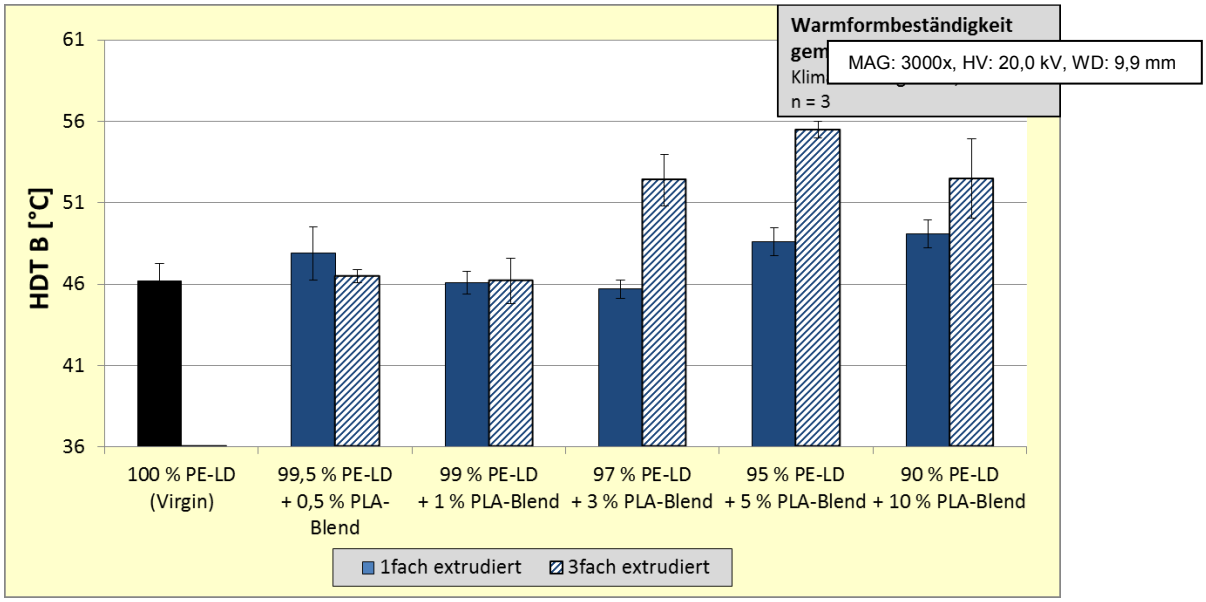


Abbildung A–101: Vergleich der Warmformbeständigkeit von reinem PE-LD sowie der Blends (1fach und 3fach extrudiert)

- DSC-Kurven der reinen Materialien

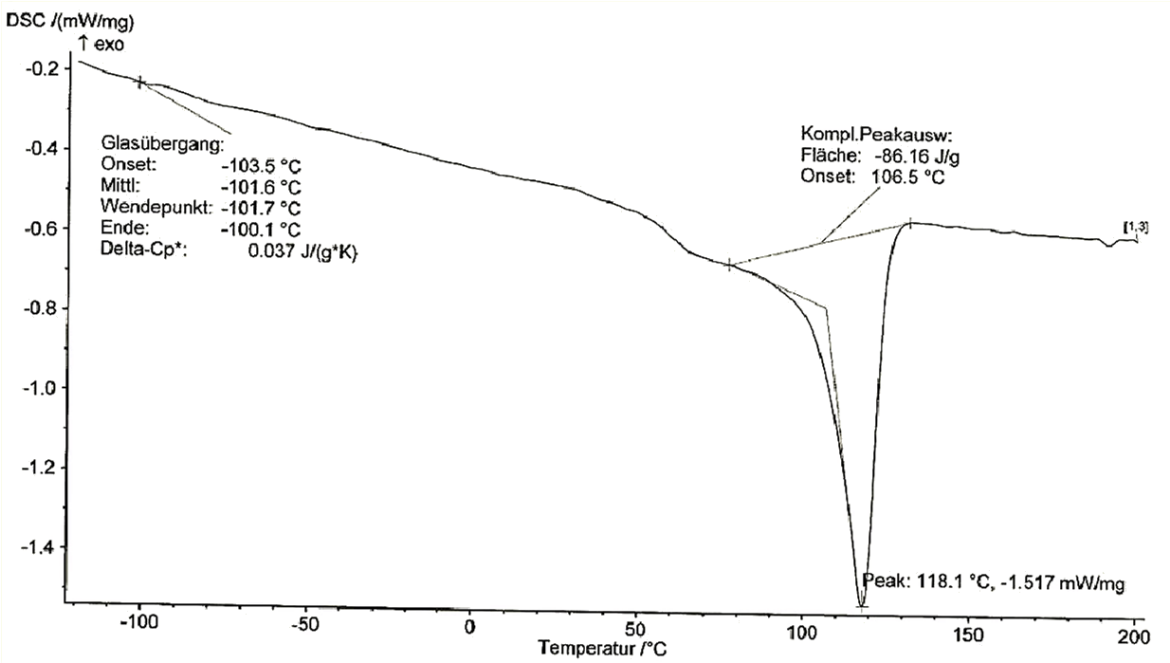


Abbildung A–102: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PE-LD

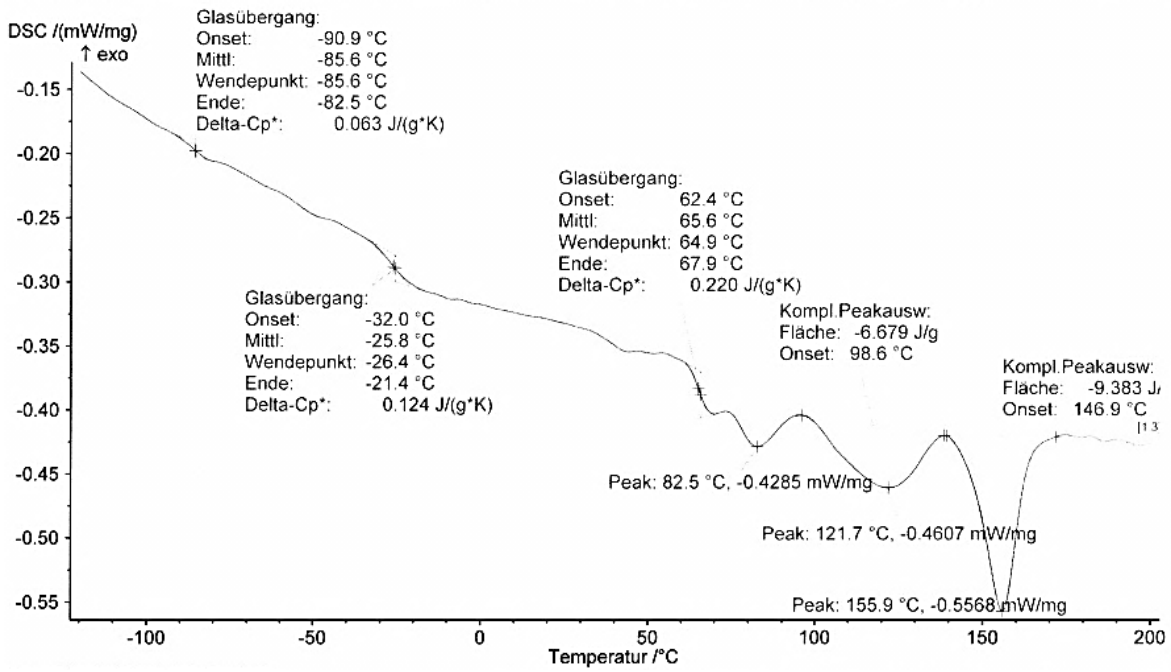


Abbildung A–103: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PLA-Blend

- DSC-Kurven des Blends aus PE-LD und 5 % PLA-Blend

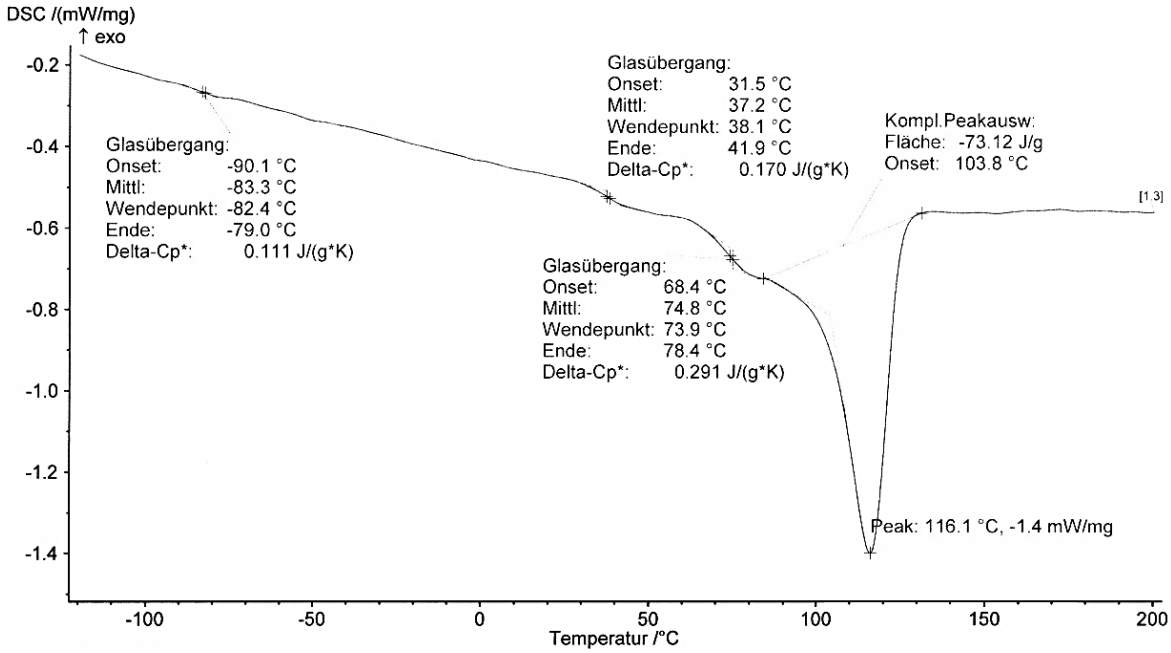


Abbildung A–104: DSC-Kurven des Blends aus PE-LD und PLA-Blend (PLA-Blend Gehalt 5 %); 1fach extrudiert (schwarze Kurven) und 3fach extrudiert (rote Kurven)

Mischungsverhältnis [%]		thermo-dynamische Kennwerte		
PE-LD	**PLA-Blend**	**T_g [°C]**	**T_m [°C]**	**Enthalpie $\left[\frac{J}{g}\right]$**
100	0	-102	118	-86,2
0	100	-86; -26 und 65	122; 156	-6,7; 9,4
99,5	0,5	-102; 85 und 38	116	-71,6
99	1	-83; 38 und 74	117	-67,0
97	3	-69, -84 und 74	116	-74,7
95	5	-82; 38 und 74	116	-73,1
90	10	-83; 53 und 75	117	-61,0

Tabelle A-21: Detektierte Glasübergänge (T_g) und Schmelzvorgänge (T_m) bei der 1. Aufheizung von reinem
PE-LD und PLA-Blend sowie deren Blends

PE-LD (DOW 780E)/Stärkeblend (MaterBi Y01G):

-Fließkurven

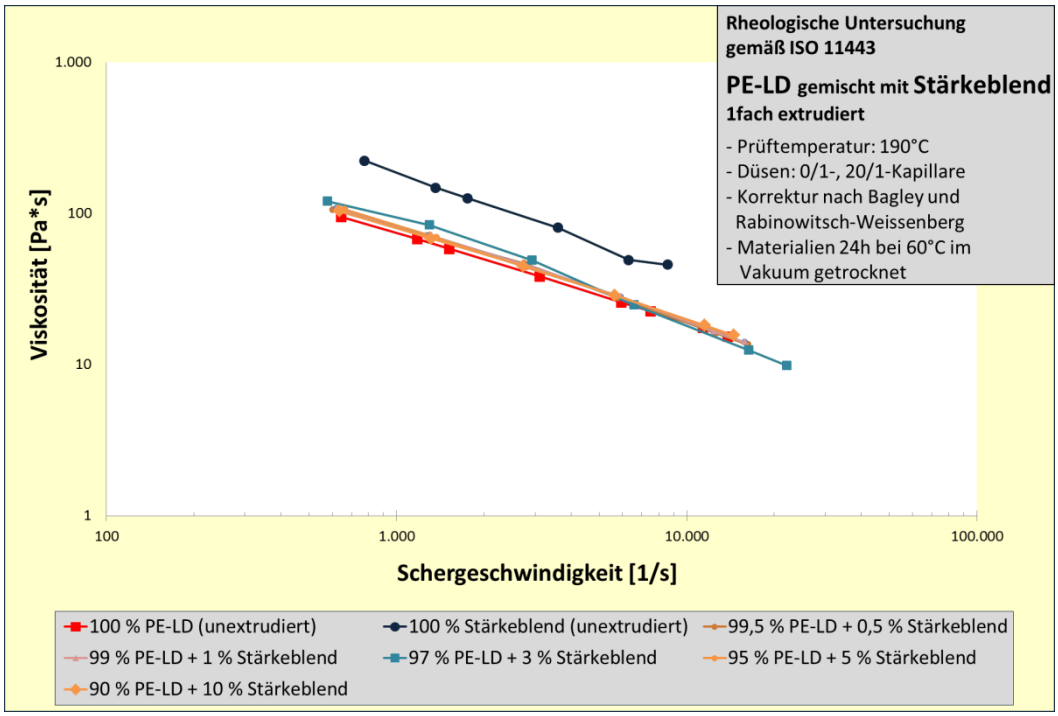


Abbildung A–105: Fließkurvenvergleich von reinem Stärkeblend und PE-LD sowie der Blends (1fach extrudiert)

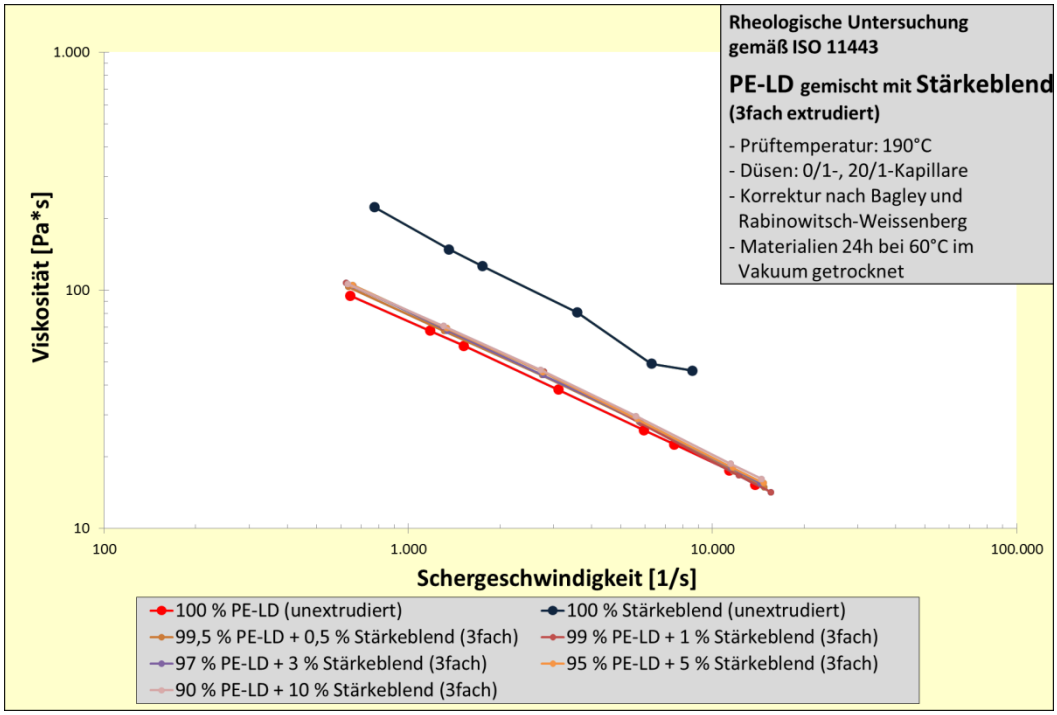


Abbildung A–106: Fließkurvenvergleich von reinem Stärkeblend und PE-LD sowie der Blends (3fach extrudiert)

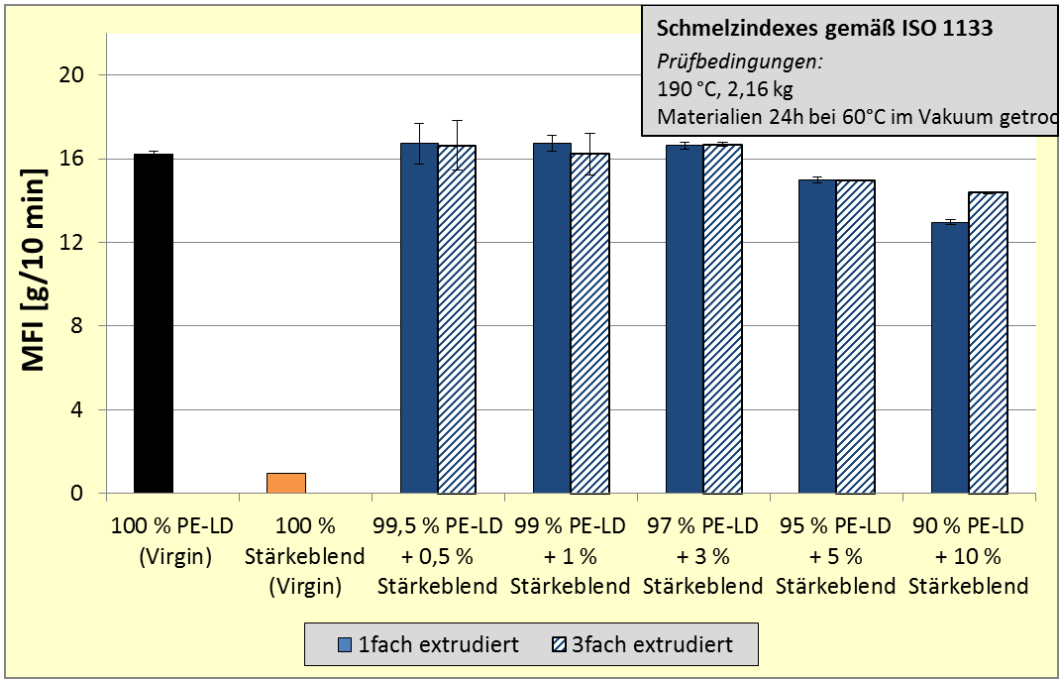


Abbildung A–107: MFR-Wert von reinem Stärkeblend und PE-LD sowie der Blends (1- und 3fach extrudiert)

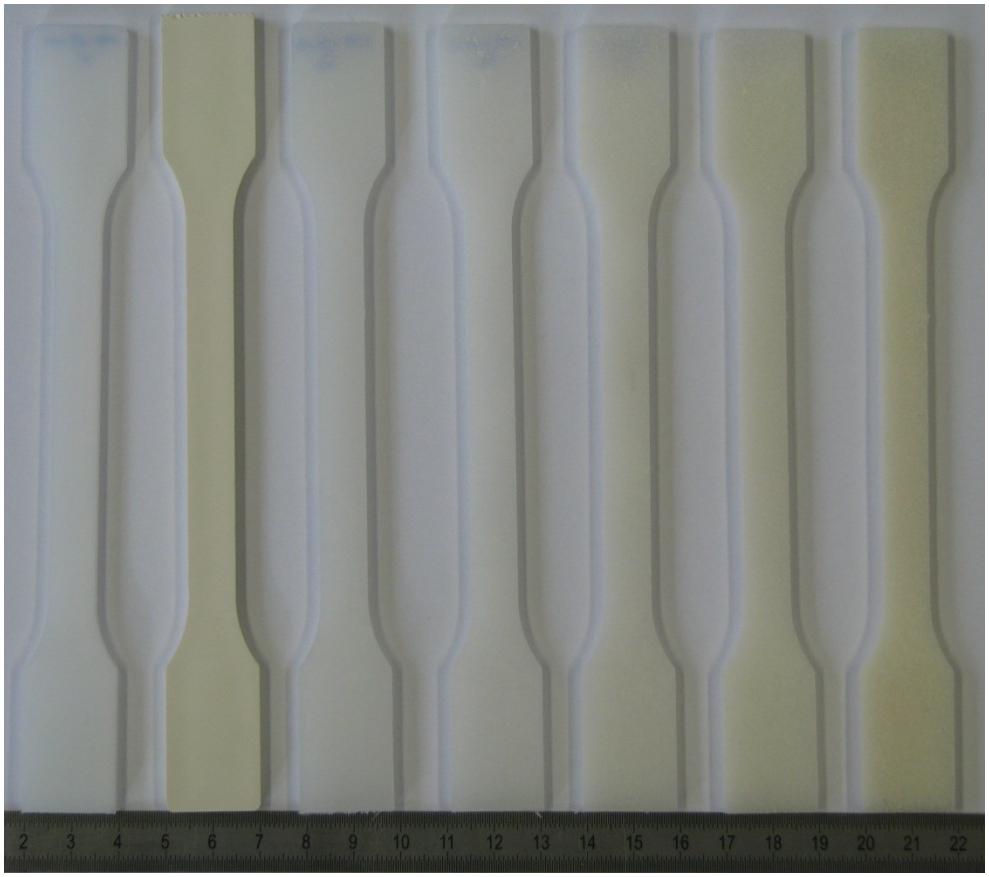


Abbildung A–108: Zugstäbe: PE-LD und Stärkeblend sowie deren Blends (1fach extrudiert)

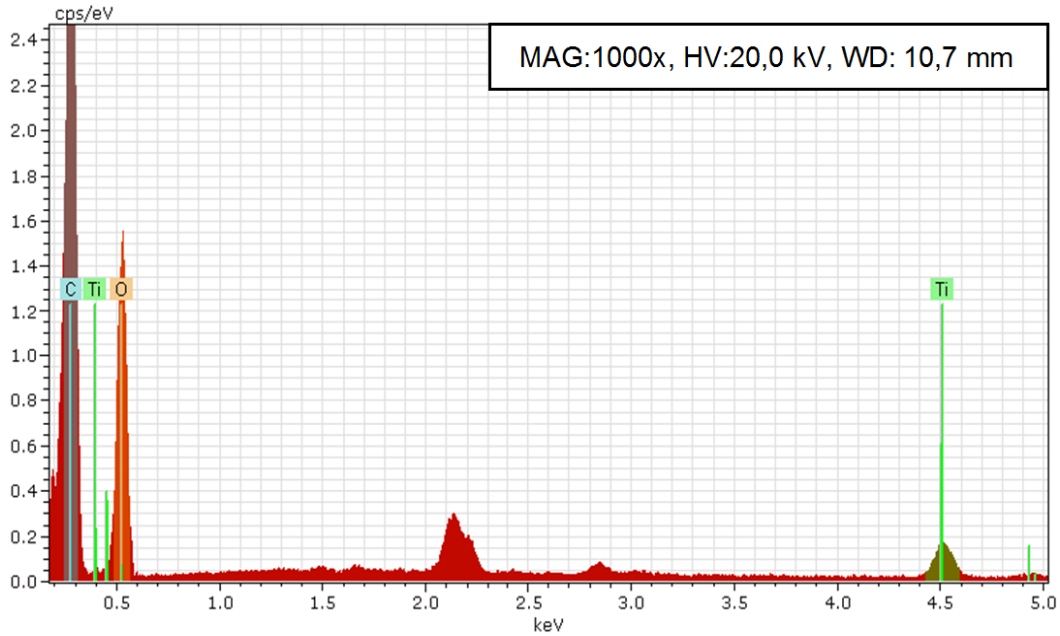


Abbildung A–109: EDX-Aufnahme der Bruchfläche des PE-LD/Stärkeblend-Blends (Fokus: Einschluss)

- Tabelle und Graphik der einfach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PE-LD (unextrudiert)	**100 % Stärkeblend** (unextrudiert)	**99,5 % PE-LD + 0,5 % Stärkeblend** (einfach extrudiert)	**99 % PE-LD + 1 % Stärkeblend** (einfach extrudiert)	**97 % PE-LD + 3 % Stärkeblend** (einfach extrudiert)	**95 % PE-LD + 5 % Stärkeblend** (einfach extrudiert)	**90 % PE-LD + 10 % Stärkeblend** (einfach extrudiert)
E-Modul [MPa]	206	2350	171	179	192	196	210
	100 %	1140,7 %	83 %	86,9 %	93,2 %	95,1 %	101,9 %
Zugfestigkeit [MPa]	9,76	31,5	9,54	9,46	9,47	8,96	8,48
	100 %	322,8 %	97,7 %	96,9 %	97 %	91,8 %	86,9 %
Zugdehnung [%]	58,9	1,69	68,2	65,4	63,4	60	55
	100 %	2,9 %	115,8 %	111 %	107,6 %	101,9 %	93,4 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	81,5	3,96	93	82,6	78,8	75,4	67,4
	100 %	4,9 %	114,1 %	101,4 %	96,7 %	92,5 %	82,7 %
Bruchspannung [MPa]	8,03	29,4	8,32	8,3	8,49	8,06	7,98
	100 %	366,1 %	103,6 %	103,4 %	105,7 %	100,4 %	99,4 %

Tabelle A-22: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem Stärkeblend und PE-LD sowie der Blends (1fach extrudiert)

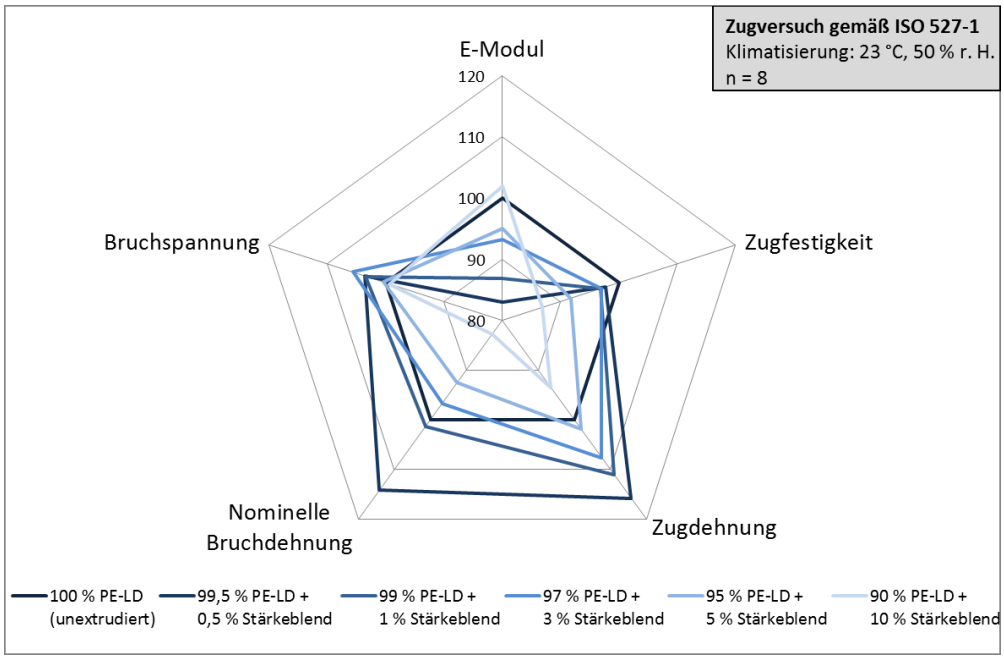


Abbildung A–110: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie der Blends (1fach extrudiert)

- Tabelle und Graphik der 3fach extrudierten Zugprüfungen

	100 % PE-LD (unextrudiert)	**100 % Stärkeblend** (unextrudiert)	**99,5 % PE-LD + 0,5 % Stärkeblend** (3fach extrudiert)	**99 % PE-LD + 1 % Stärkeblend** (3fach extrudiert)	**97 % PE-LD + 3 % Stärkeblend** (3fach extrudiert)	**95 % PE-LD + 5 % Stärkeblend** (3fach extrudiert)	**90 % PE-LD + 10 % Stärkeblend** (3fach extrudiert)
E-Modul [MPa]	206	2350	177	183	206	228	219
	100 %	1140,7 %	85,9 %	88,8 %	100 %	110,7 %	106,3 %
Zugfestigkeit [MPa]	9,76	31,5	9,59	9,51	9,9	9,58	8,96
	100 %	322,8 %	98,3 %	97,4 %	101,4 %	98,2 %	91,8 %
Zugdehnung [%]	58,9	1,69	64,8	62,8	61,5	57,9	52,3
	100 %	2,9 %	110 %	106,6 %	104,4 %	98,3 %	88,8 %
Nominelle Bruchdehnung [%]	81,5	3,96	86,1	77,7	75,5	72,9	61,4
	100 %	4,9 %	105,6 %	95,3 %	92,6 %	89,5 %	75,3 %
Bruchspannung [MPa]	8,03	29,4	8,3	8,52	8,78	8,52	8,31
	100 %	366,1 %	103,4 %	106,1 %	109,3 %	106,1 %	103,5 %

Tabelle A-23: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem Stärkeblend und PE-LD sowie der Blends (3fach extrudiert)

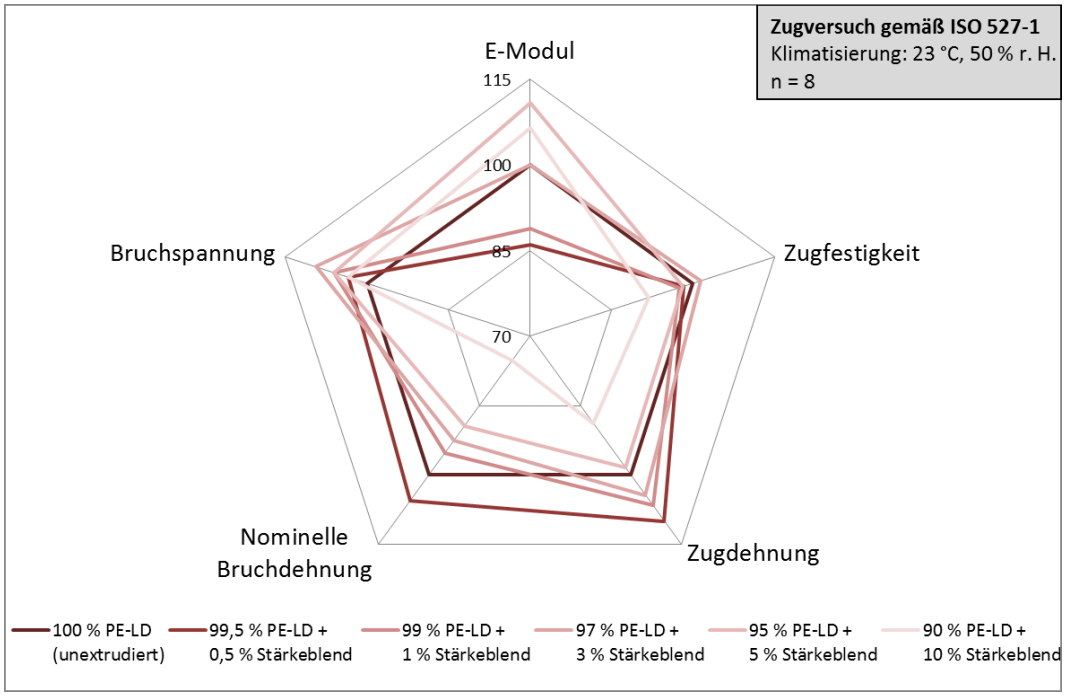


Abbildung A–111: Vergleich mechanischer Eigenschaften (Zugprüfung) von reinem PE-LD sowie der Blends (3fach extrudiert)

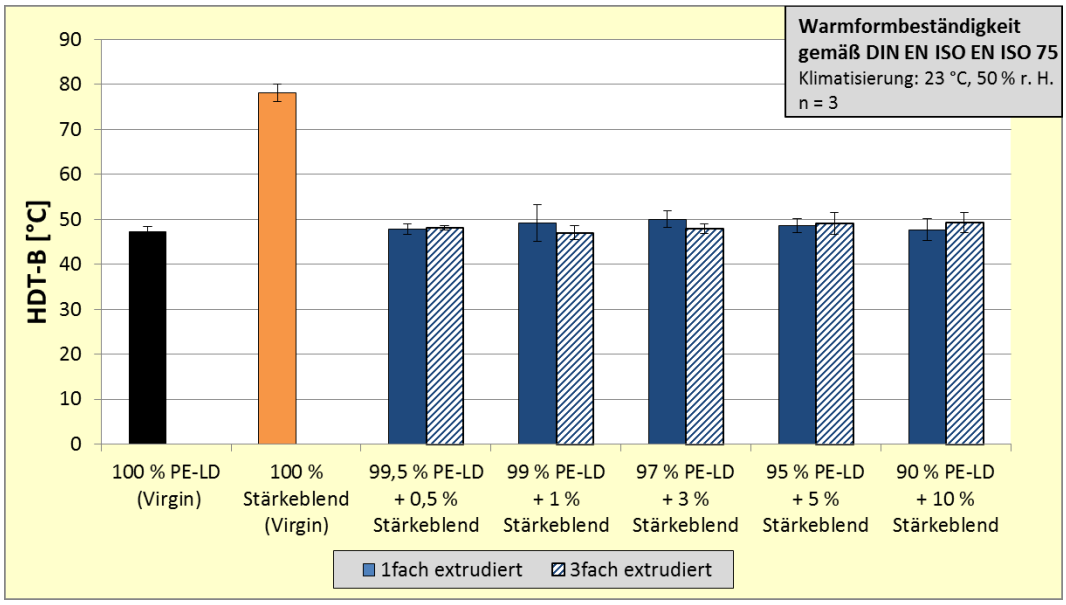


Abbildung A–112: Vergleich der Warmformbeständigkeit von reinem Stärkeblend und PE-LD sowie der Blends (1fach und 3fach extrudiert)

DSC-Kurven der reinen Materialien

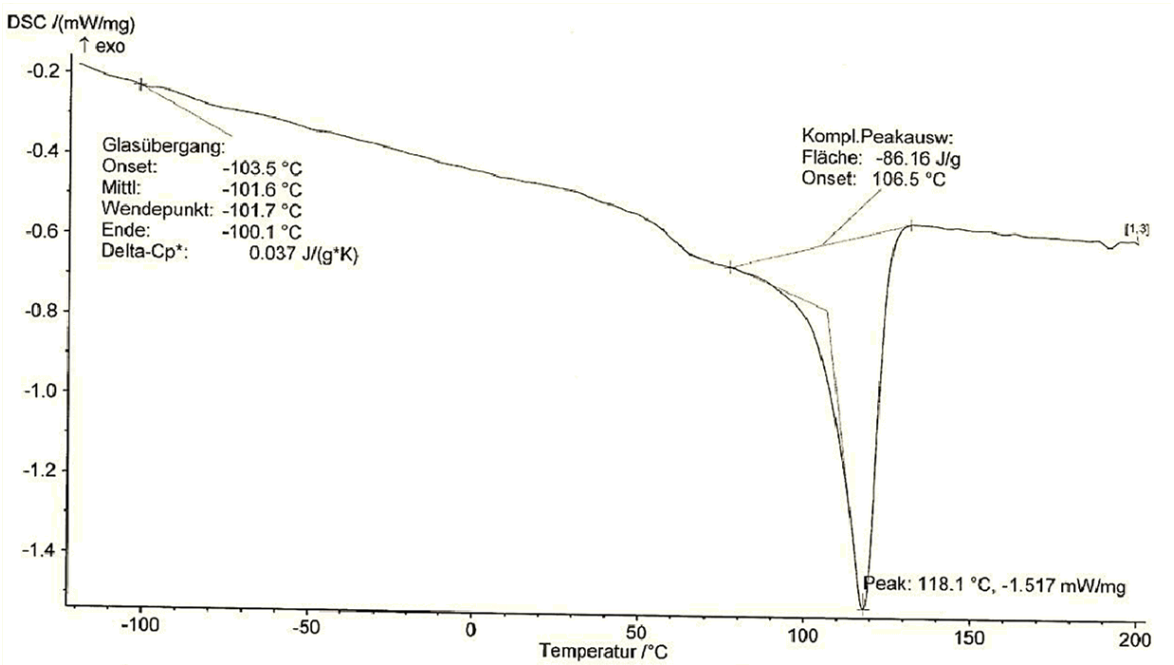


Abbildung A–113: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen PE-LD

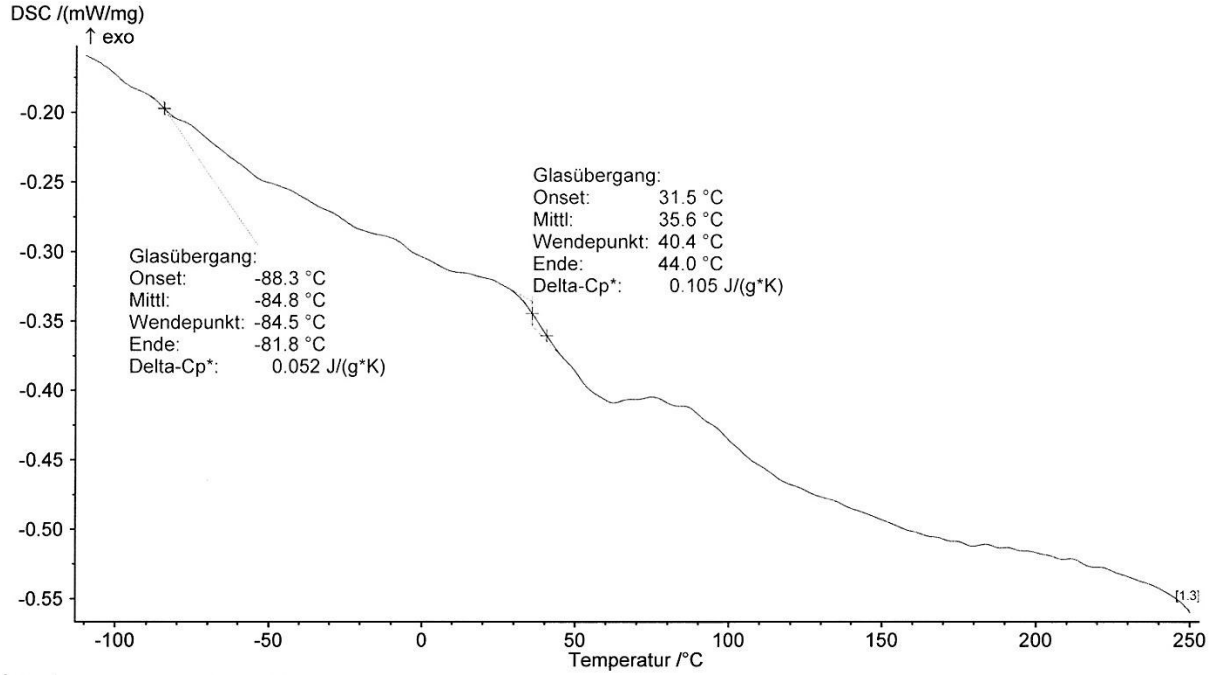


Abbildung A–114: DSC-Kurve (erste Aufheizung) des reinen Stärkeblend

- DSC-Kurven des Blends aus PE-LD und 5 % Stärkeblend

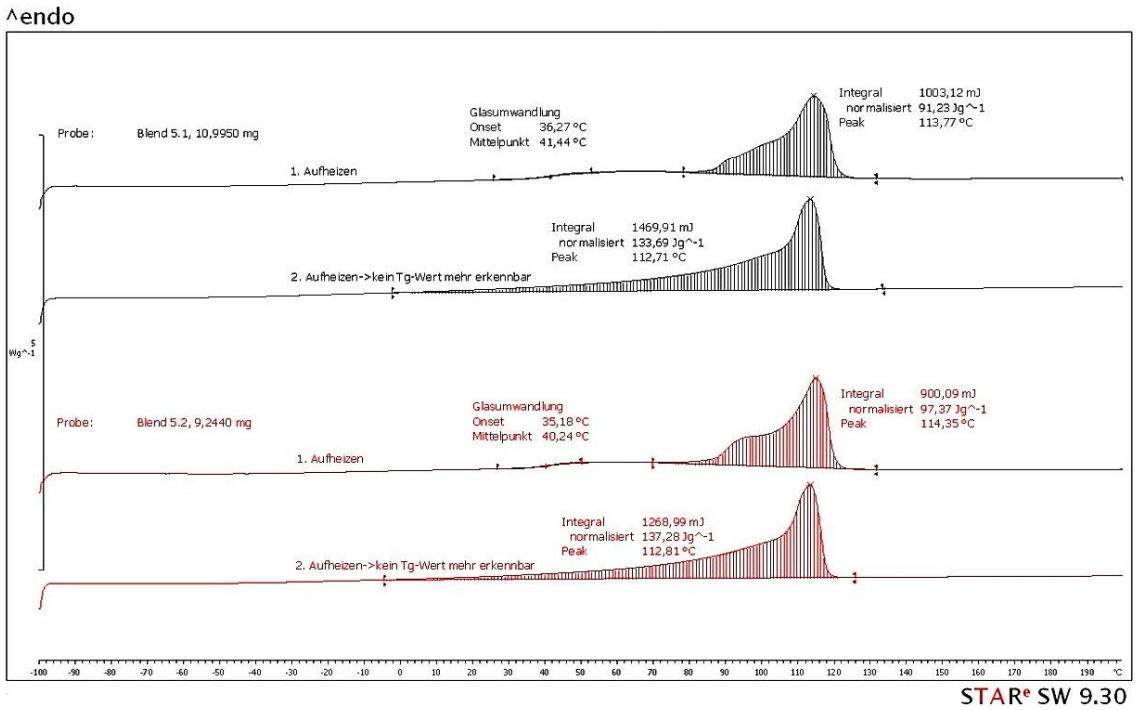


Abbildung A–115: DSC-Kurven des Blendes aus PE-LD und PLA-Blend (PLA-Blend Gehalt 5 %); 1fach extrudiert (schwarze Kurven) und 3fach extrudiert (rote Kurven)

Mischungsverhältnis [%]		thermo-dynamische Kennwerte		
PE-LD	**Stär-keblend**	**T_g [°C]**	**T_m [°C]**	**Enthalpie $\left[\frac{J}{g}\right]$**
100	0	-102	118	-86,2
0	100	-85; 40	-	-
99,5	0,5	-98; 87	118	-57,0
99	1	-84; 39 und 91	115	-53,2
97	3	-83; 37; 69 und 88	117	-59,4
95	5	-95; 87	117	-53,2
90	10	-98; 38 und 78	116	-63,0

Tabelle A-24: Detektierte Glasübergänge (T_g) und Schmelzvorgänge (T_m) bei der 1. Aufheizung von reinem PE-LD und Stärkeblend sowie deren Blends

B.2 Vergrößerte Darstellung der Biogasuntersuchungsergebnisse

ORGA-Test

Überprüfung der generellen Vergärbarkeit und Biogasproduktion:

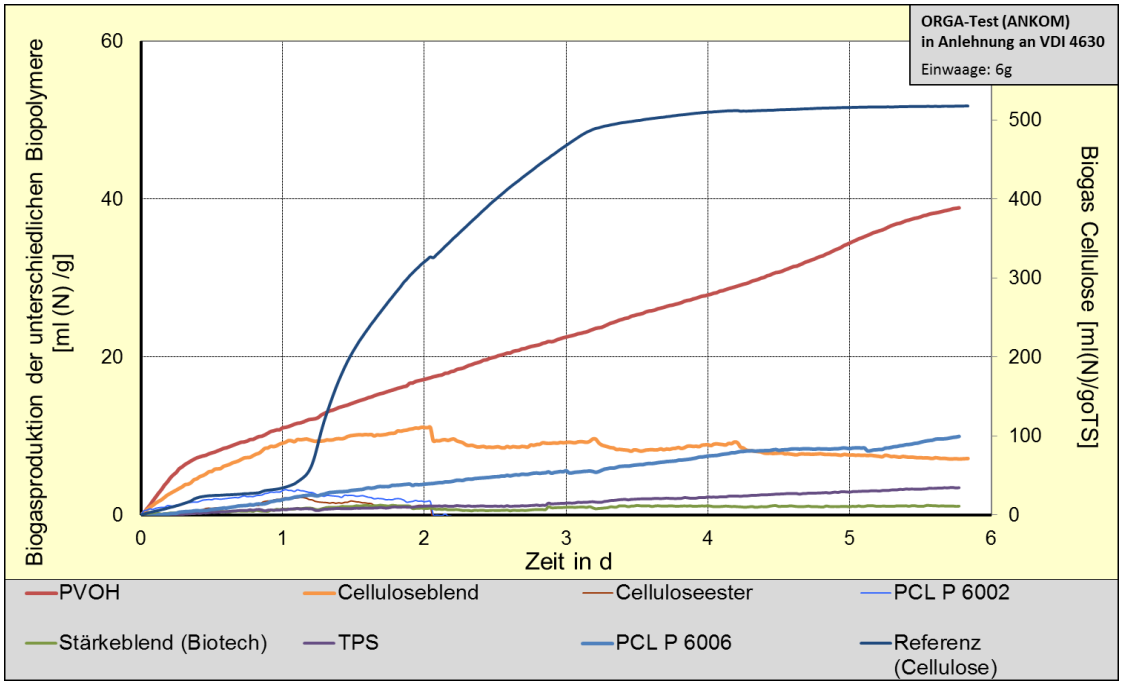


Abbildung A–116: Mesophile Biogasproduktion einiger ausgewählter Biopolymere (Referenz: reine Cellulose)

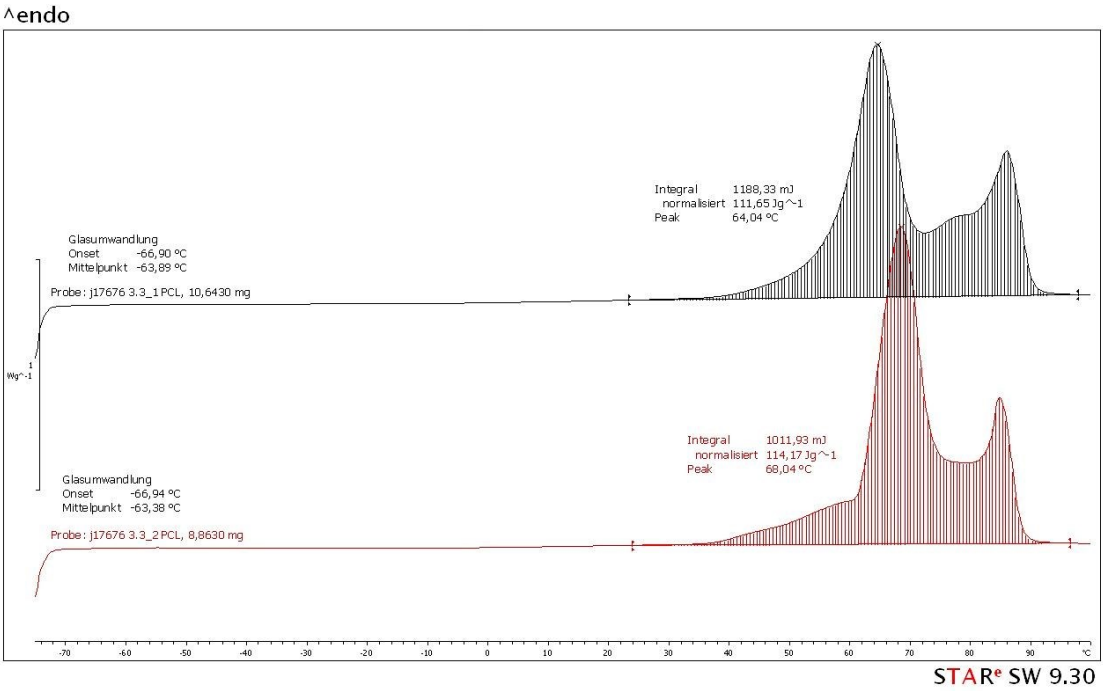


Abbildung A–117: Kalorisches Verhalten der untersuchten PCL-Typen – PCL P 6002 (oben), PCL P 6006 (unten)

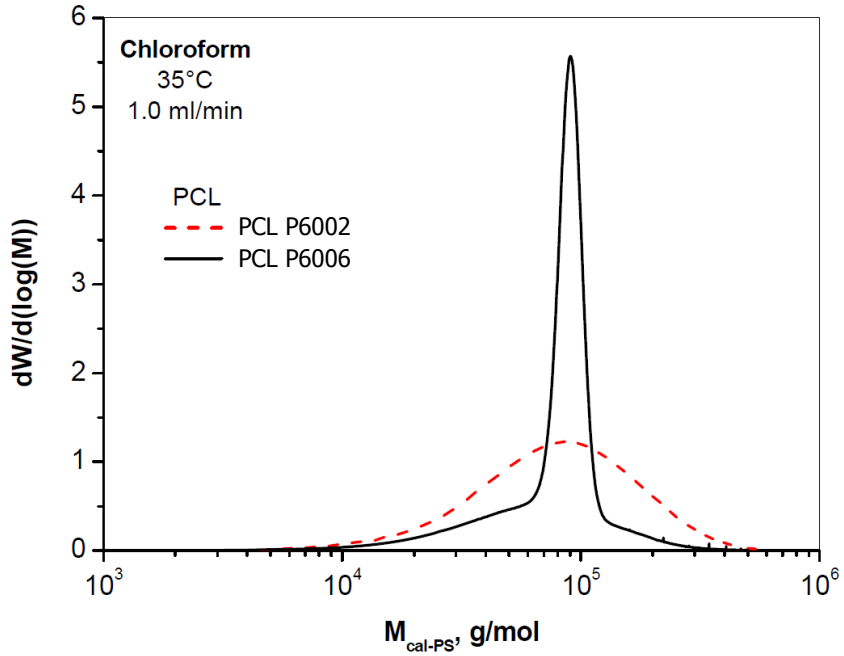


Abbildung A–118: Vergleich der Molmassenverteilung der unterschiedlichen PCLs

Überprüfung der Wirksamkeit von Vorbehandlungen:

Thermische Vorbehandlung:

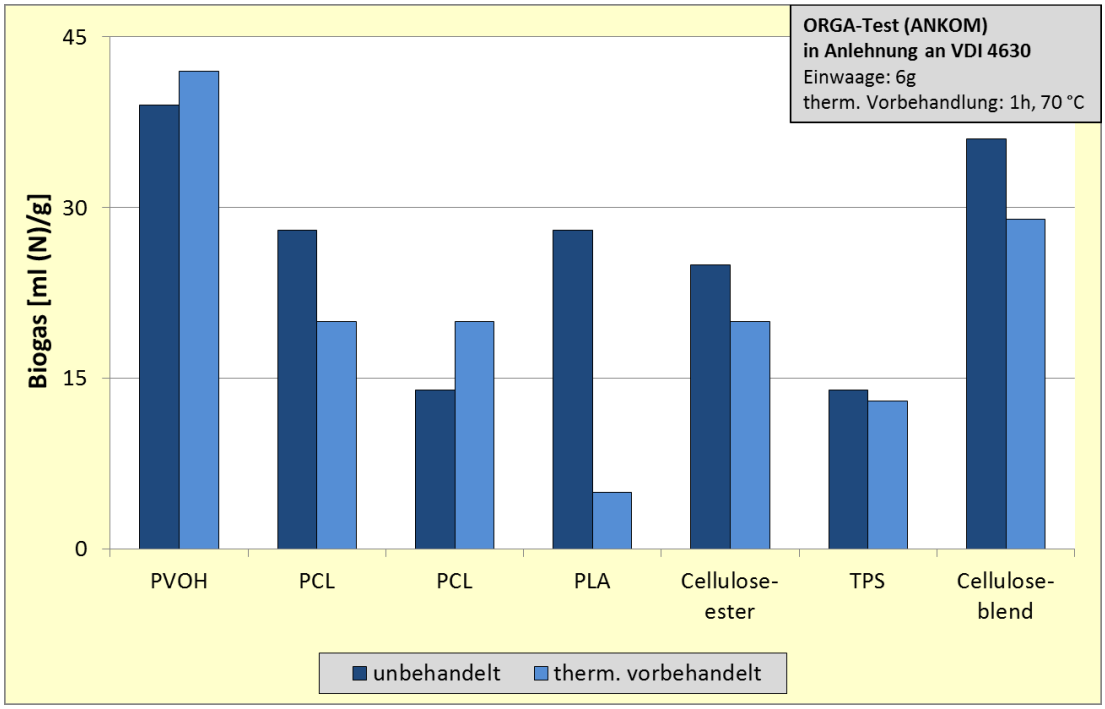


Abbildung A–119: Biogasproduktion ausgewählter Biopolymere mit und ohne thermische Vorbehandlung

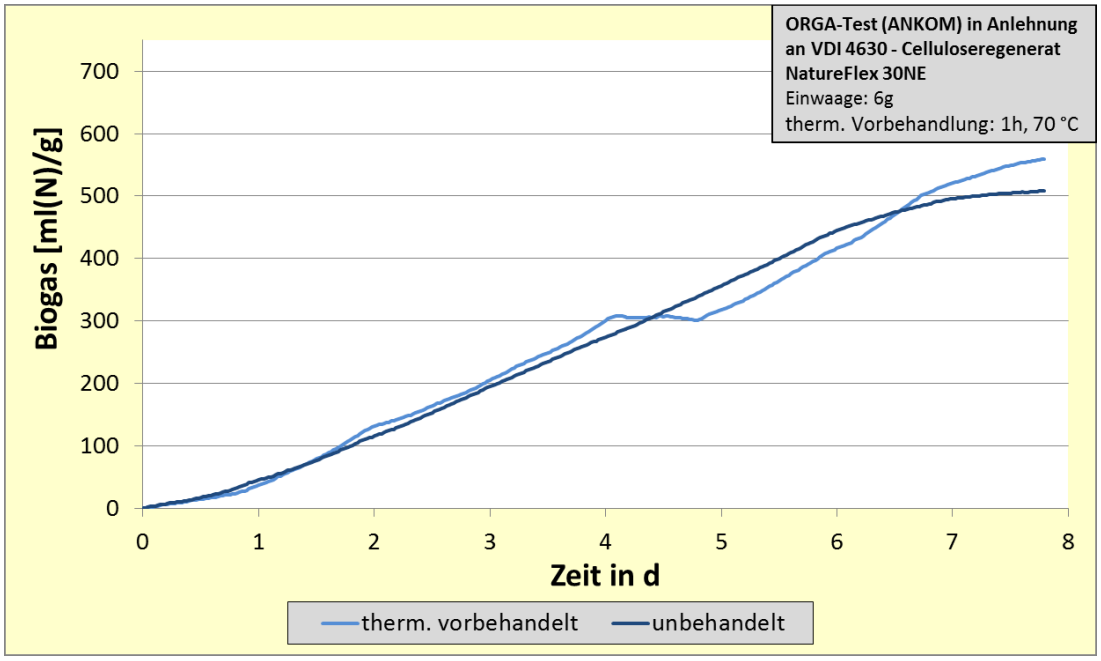


Abbildung A–120: Biogasproduktion von Celluloseregenerat mit und ohne thermische Vorbehandlung

Mechanische Vorbehandlung:

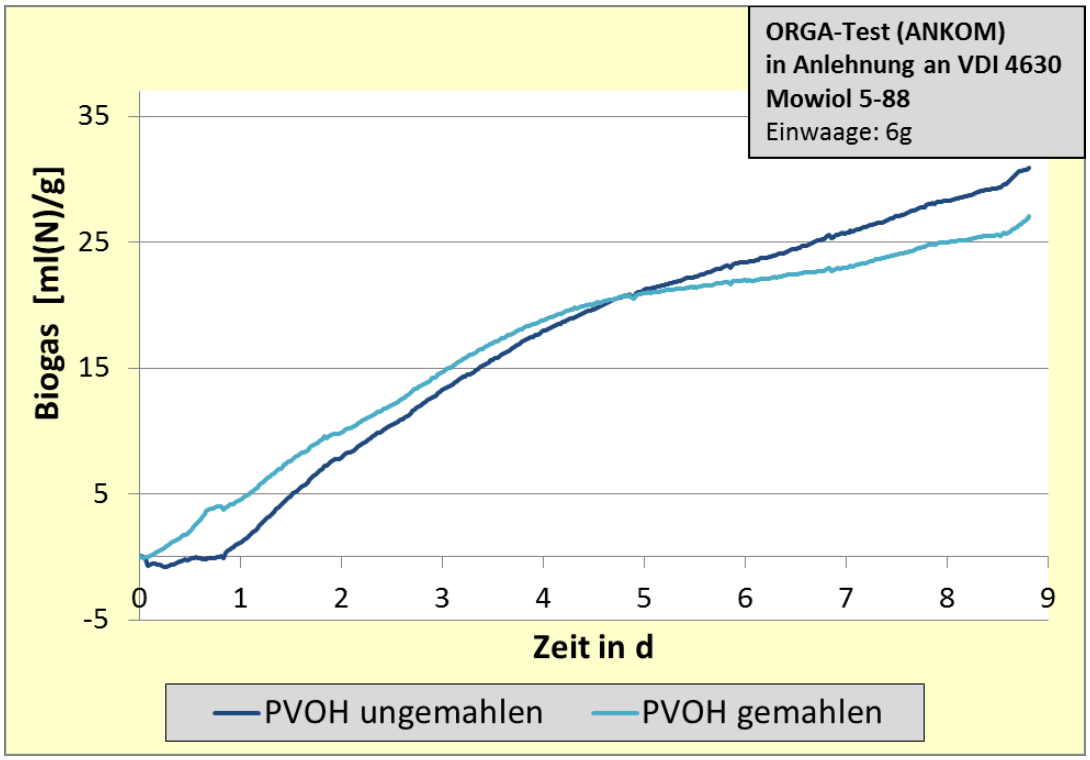


Abbildung A–121: Biogasproduktion des PVOH mit und ohne mechanische Vorbehandlung

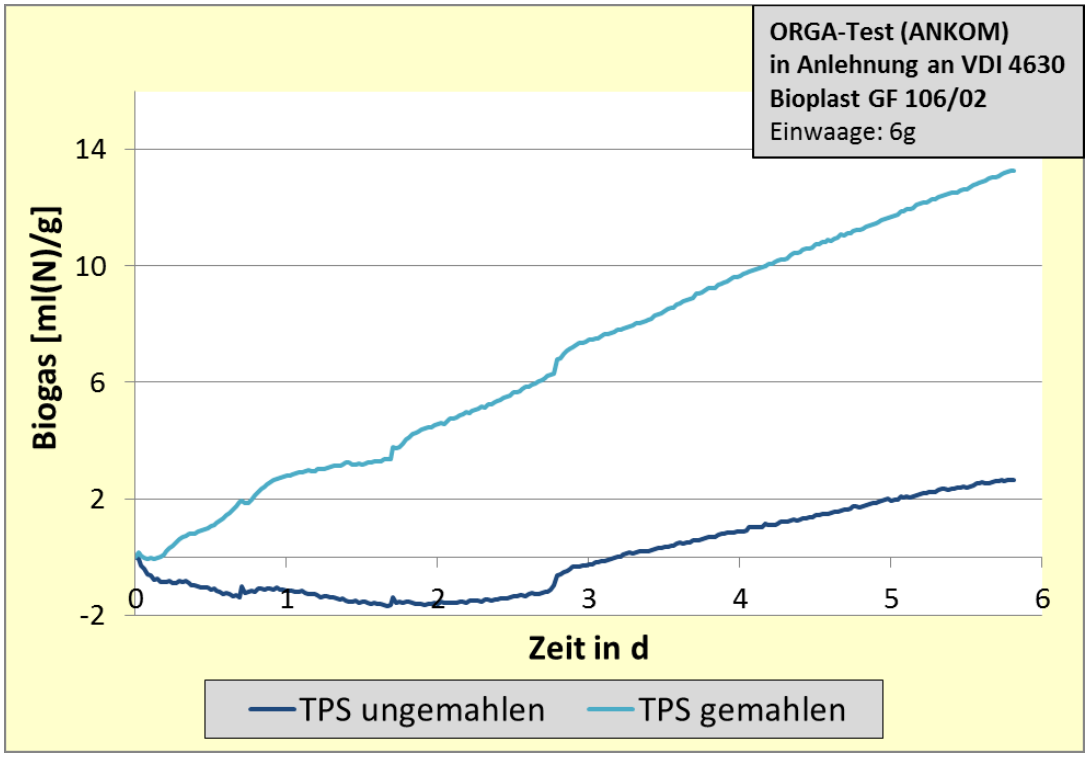


Abbildung A–122: Biogasproduktion von TPS mit und ohne mechanische Vorbehandlung

Überprüfung des Einflusses verschiedener PLA-Typen sowie beim Einsatz von Enzymen:

Einfluss unterschiedlicher PLA-Typen:

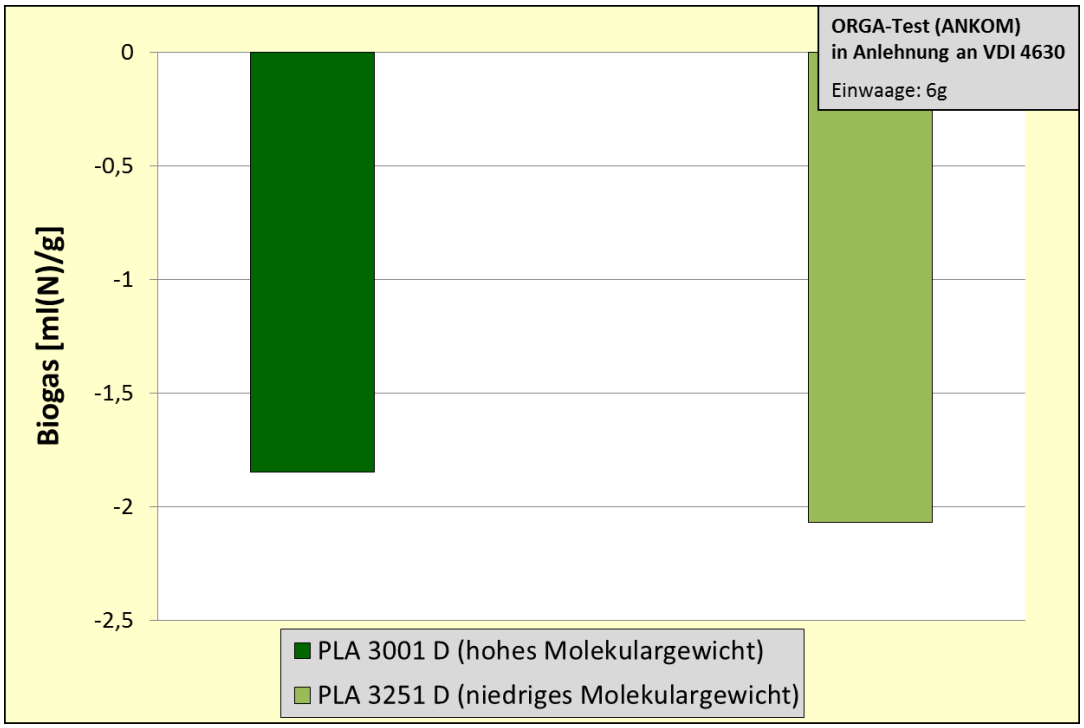


Abbildung A–123: Vergleich von PLA mit einem hohen und einem niedrigen Molekulargewicht

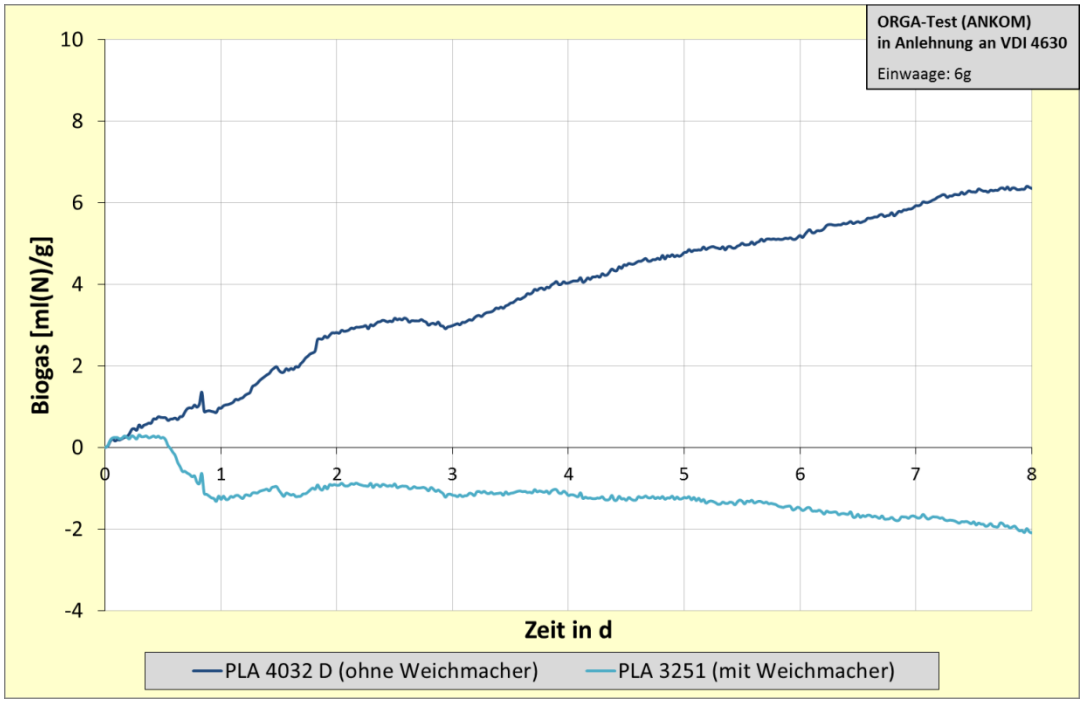


Abbildung A–124: Vergleich von PLA mit und ohne Weichmacheranteil

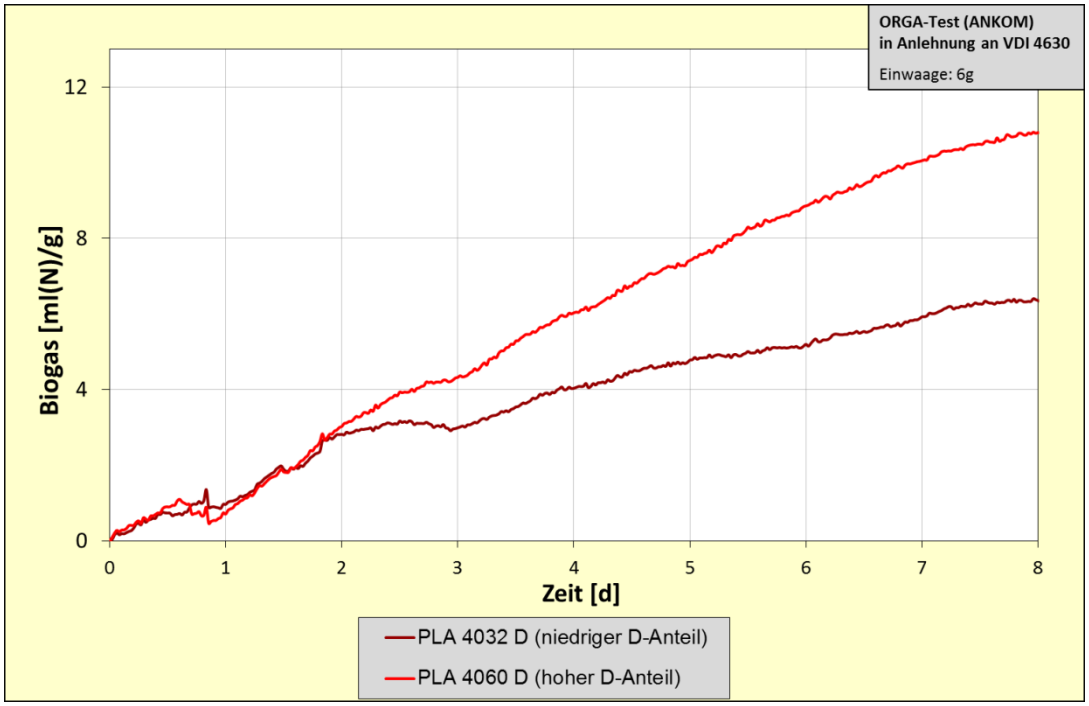


Abbildung A–125: Vergleich von PLA mit einem hohen und einem niedrigen D-Anteil

Überprüfung der Wirksamkeit von Parameterveränderungen:

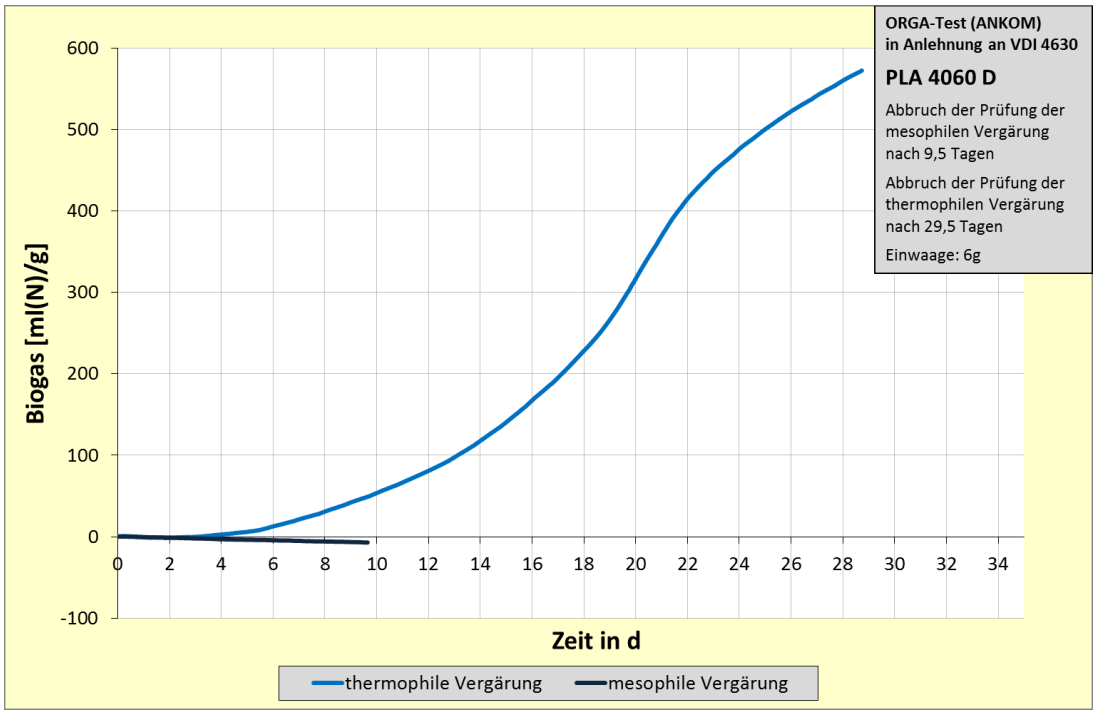


Abbildung A–126: Biogasproduktion von PLA 4060 D: Vergleich meso- und thermophile Verstoffwechslung

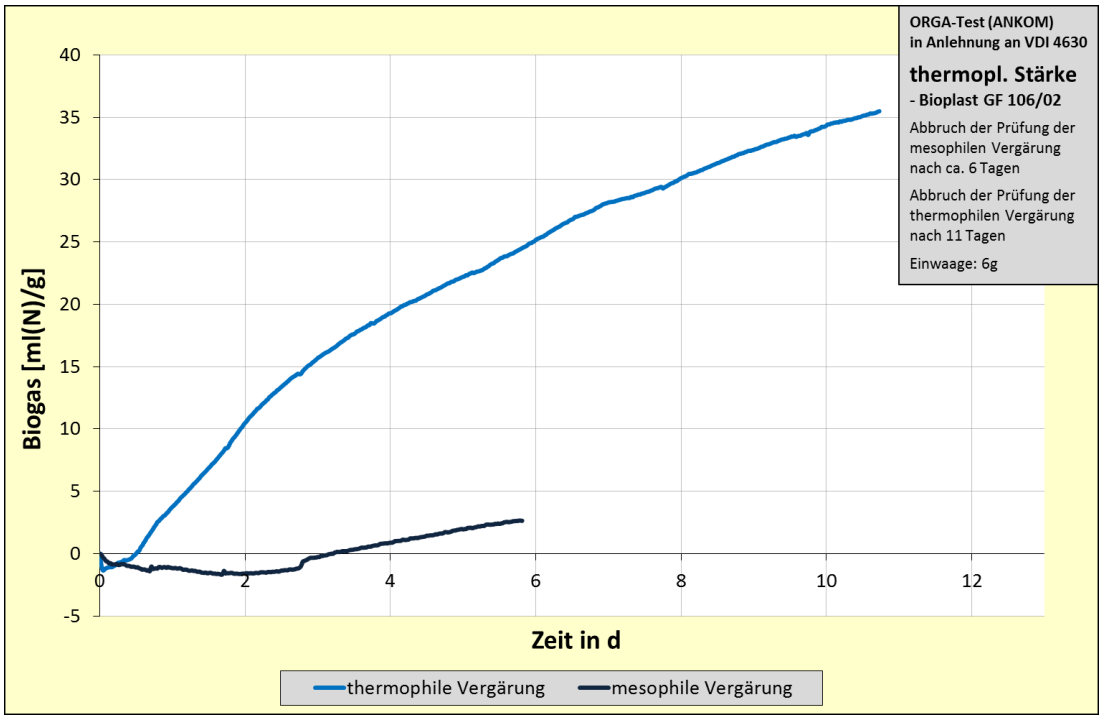


Abbildung A–127: Biogasproduktion der thermoplastischen Stärke: Vergleich meso- und thermophile Verstoffwechslung

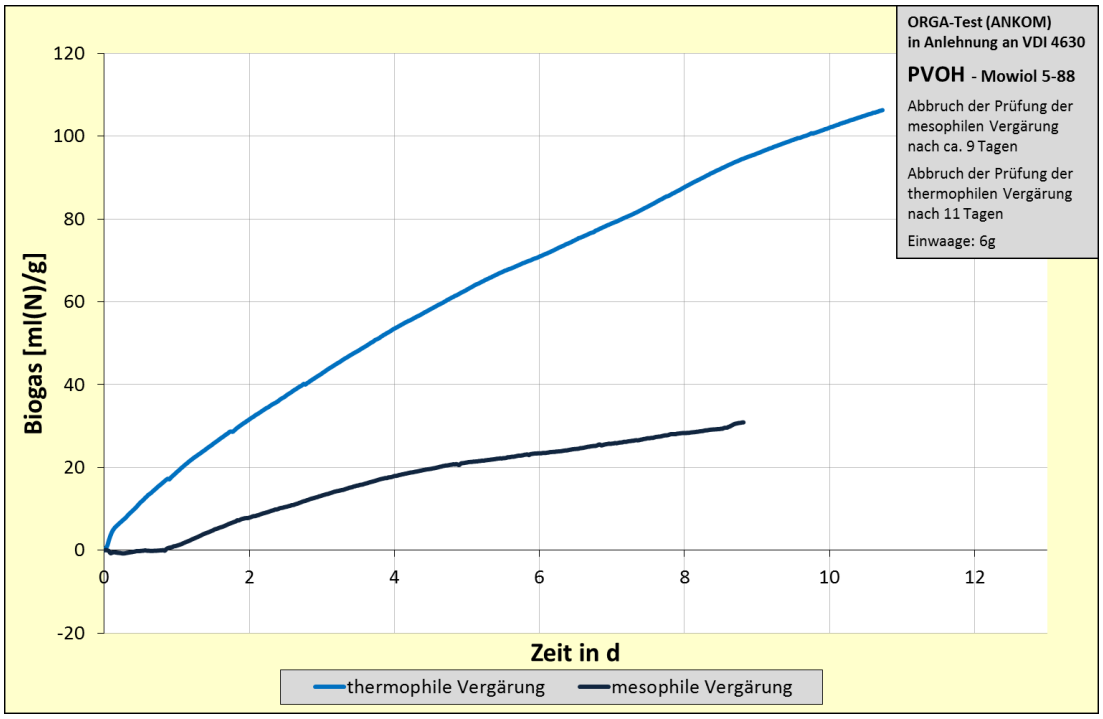


Abbildung A–128: Biogasproduktion von PVOH: Vergleich meso- und thermophile Verstoffwechslung

Diskussion:

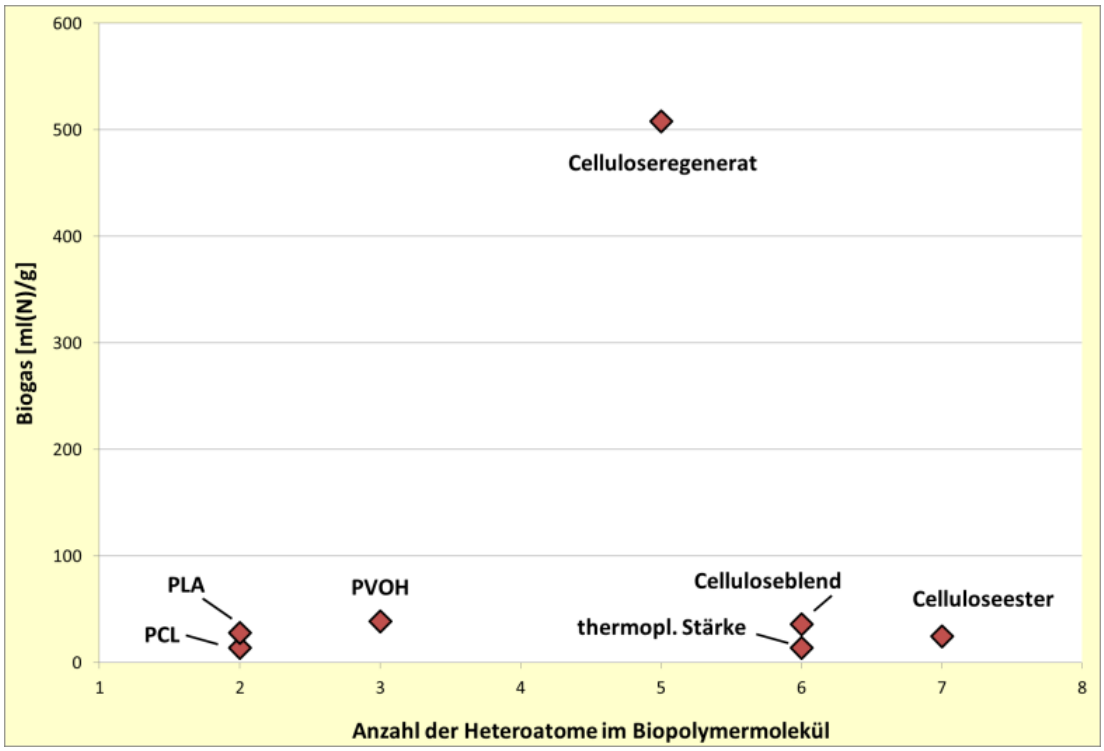


Abbildung A–129: Biogasertrag verglichen mit der Heteroatomanzahl im Biopolymermolekül

GRW-Test

Überprüfung der generellen Vergärbarkeit und Biogasproduktion:

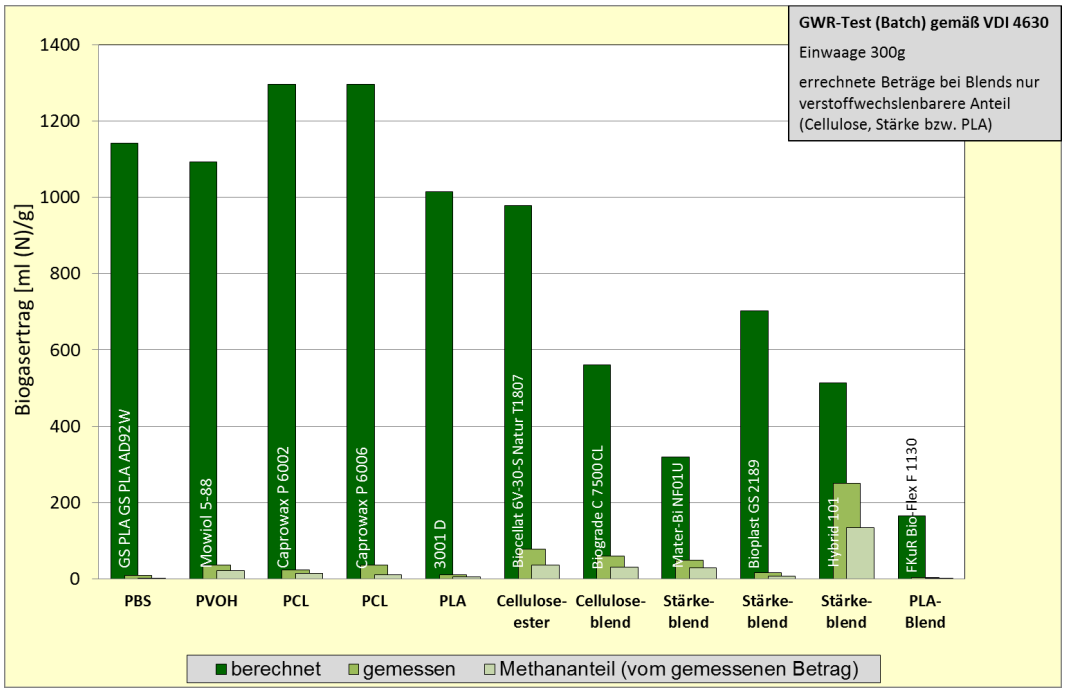


Abbildung A–130: Biogasproduktion einiger ausgewählter Biopolymere

Überprüfung der Vergärbarkeit von PLA:

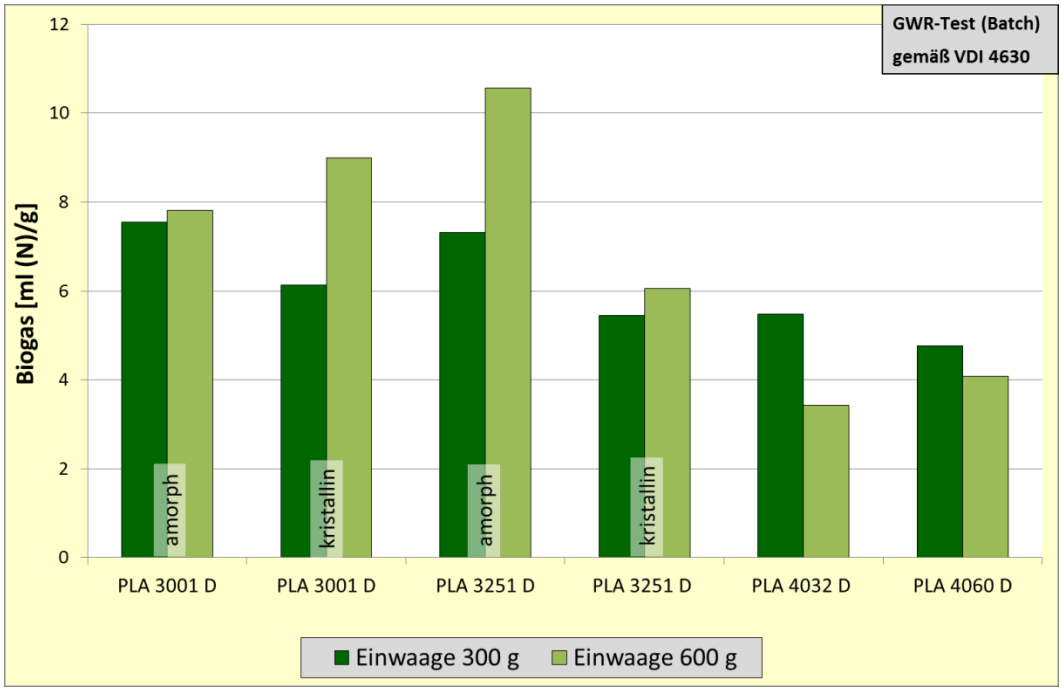


Abbildung A–131: Bildunterschrift/Abbildungsbeschriftung

Diskussion:

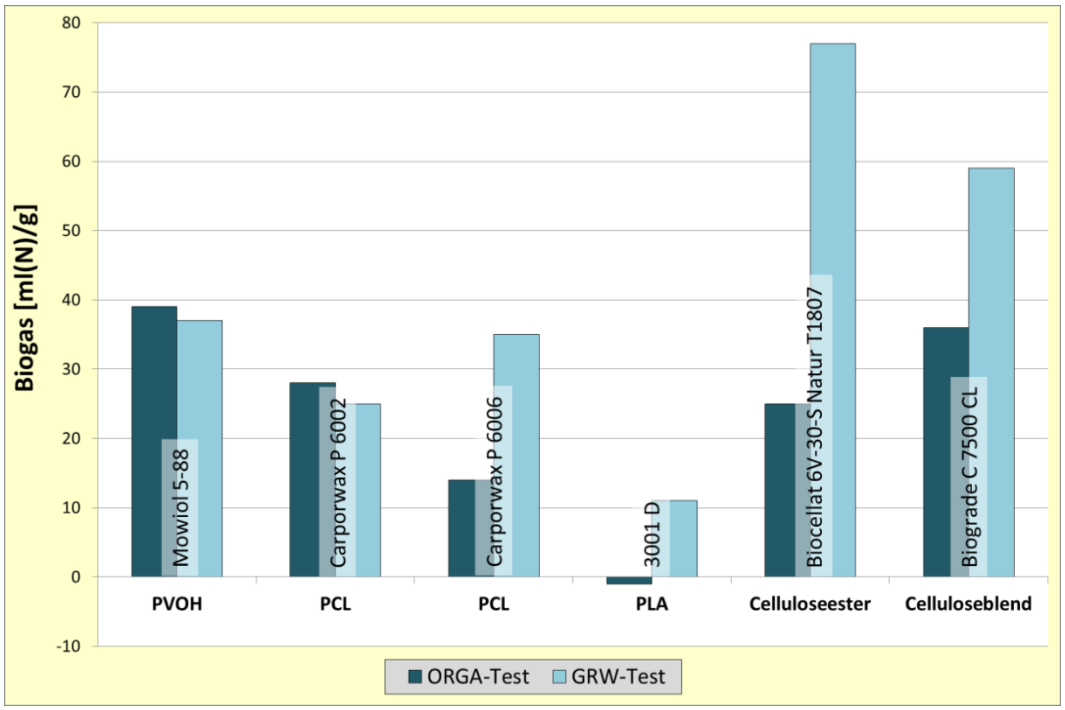


Abbildung A–132: Vergleich der grundsätzlich verschiedenen Inokulen zum ORGA- bzw. GRW-Test

Untersuchung in der Bypass-Anlage einer kommerziellen Biogasanlage

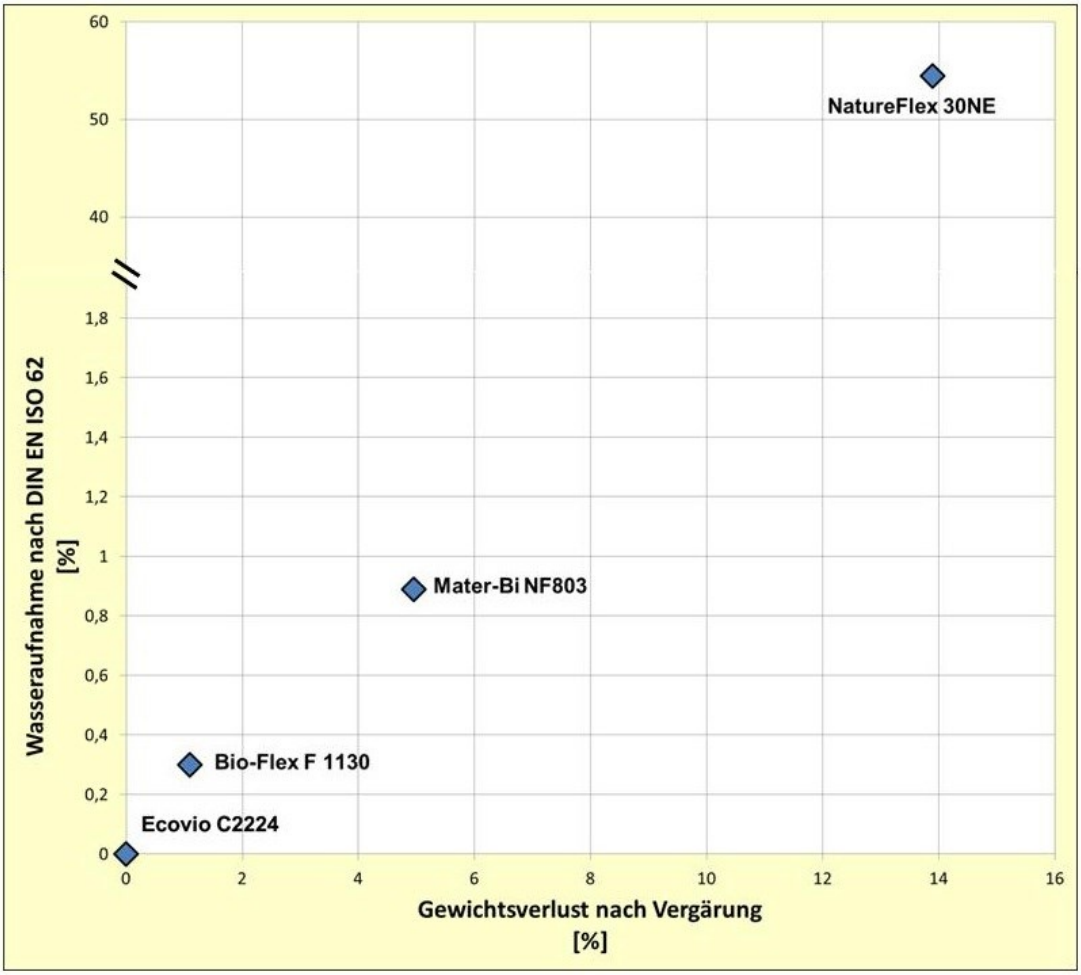


Abbildung A–133: Gewichtsverlust der untersuchten Werkstoffe gemessen an ihrer Wasseraufnahme